

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Geoquímica multielementar e isotópica de carbonatos hidrotermais:
aplicação à compreensão de processos metalogenéticos**

José Nuno Mendes Velez

Mestrado em Geologia Económica
Especialização em prospecção mineral

Relatório de Estágio orientado por:
Professor Doutor Miguel Gaspar e Doutora Ana Isabel Janeiro

2017

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao coordenador do mestrado de Geologia Económica, Prof. Doutor António Mateus, pela oportunidade de frequentar este mestrado e de trabalhar nesta dissertação.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Doutor Luís Miguel Guerreiro Galla Gaspar e Doutora Ana Isabel Amaral Janeiro Viegas Ferreira, pelos seus ensinamentos e acompanhamento desde o último ano da licenciatura e ao longo de todo o mestrado.

Ao Prof. Doutor José Mirão, pela realização de uma análise de difração de raios-X de uma das amostras carbonatadas. Ao Prof. Doutor Manuel Francisco pela disponibilização do equipamento de DRX dos laboratórios do Instituto Superior Técnico (IST) e todo o apoio prestado durante a realização das análises associadas.

Um agradecimento especial ao CRIE - Departamento de Geologia, pelo financiamento sem o qual seria impossível a realização do presente trabalho.

Ao Doutor Pedro Rodrigues, pela disponibilidade e assistência prestada durante o manuseamento da microsonda eletrónica. Agradeço ainda à Doutora Cyntia Mourão pelo auxílio na realização das montagens de carbonatos e lâminas delgadas polidas, à técnica superior Vera Lopes pela ajuda na realização dos ensaios LOI e ao Doutor Paul Hanson pela assistência prestada ao LIE.

Gostaria também de agradecer a todos os meus colegas de mestrado, especialmente ao Filipe Ribeiro, Ivo Martins, José Roseiro e Miguel Santos pela disponibilização de amostras carbonatadas das suas dissertações de mestrado.

Também quero agradecer aos meus amigos Bruno Coucello, Bruno Martins, Diogo Fino, Diana Duarte, Eliezer Coutinho, Gonçalo Dias, Inês Sacchetti, João Villaret, Jorge Martins, Laura Lima, Miguel Cordeiro, Rui Nogaró e ao Vasco Pissarra.

Por fim agradeço aos meus pais e ao meu irmão, cujos nunca deixaram de dar o seu apoio incondicional, e a todos os meus familiares e amigos, que estiveram presentes ao longo de todo o meu percurso académico.

Índice

1.	Introdução.....	1
2.	Mina de Miguel Vacas	3
2.1.	Enquadramento Geográfico.....	3
2.2.	Enquadramento geológico.....	4
2.3.	Mineralização	6
3.	Carbonatos.....	9
3.1.	Calcite.....	10
3.2.	Dolomite.....	11
3.3.	Siderite	12
4.	Isótopos estáveis.....	13
4.1.	Fracionamento isotópico	13
4.1.1.	Fracionamento isotópico de equilíbrio	13
4.1.2.	Fracionamento isotópico cinético.....	14
4.2.	Fator de fracionamento (α) e Δ	14
4.3.	Notação δ	15
4.4.	Isótopos de carbono e oxigénio.....	16
4.5.	Espectrometria de massa de razões isotópicas (IRMS).....	17
4.5.1.	Equipamento para análises de razões isotópicas	18
4.6.	Materiais de referência (MR)	18
5.	Metodologias.....	19
5.1.	Amostragem e análise macroscópica.....	19
5.2.	Análise petrográfica	19
5.3.	Difração de raios-X	20
5.4.	Ensaio de perda por queima (LOI)	21
5.5.	Microsonda eletrónica.....	21
5.6.	Análises isotópicas de carbono e oxigénio em carbonatos.....	22
5.6.1.	Procedimento de lavagem de material.....	22
5.6.2.	Procedimento de pesagem de amostras	22
5.6.3.	Preparação de ácido fosfórico	22
5.6.4.	Verificação da operacionalidade do IRMS.....	23
5.6.5.	Determinação das razões isotópicas do C e O	23
6.	Resultados	25
6.1.	Petrografia	25
6.1.1.	Zona hipogénica	26
6.1.2.	Zona iluvial.....	26
6.1.3.	Zona eluvial.....	27

6.2.	Difração de raios-X	32
6.3.	Ensaio de perda por queima (LOI)	33
6.4.	Química Mineral.....	34
6.4.1.	Amostra de calcite da mina de Cala	34
6.4.2.	Amostra de calcite da mina de Neves Corvo.....	34
6.4.3.	Amostra de dolomite da mina de Neves Corvo.....	35
6.4.4.	Amostra de dolomite de Marrocos	35
6.4.5.	Amostra de siderite da mina da Panasqueira	36
6.4.6.	Amostra de magnesite da Macedónia.....	36
6.4.7.	Carbonatos da mina de Miguel Vacas	38
6.4.7.1.	Calcite.....	38
6.4.7.2.	Dolomite	39
6.4.7.3.	Siderites	40
6.4.7.4.	Identificação de texturas e fases carbonatadas	41
6.4.8.	Óxidos e Sulfuretos da mina de Miguel Vacas.....	44
6.4.8.1.	Óxido de Cobre	44
6.4.8.2.	Goethite	44
6.4.8.3.	Calcocite	45
6.4.8.4.	Calcopirite	46
6.4.8.5.	Pirite	47
6.4.8.6.	Arsenopirite	47
6.5.	Análises Isotópicas de C e O	48
6.5.1.	Estudo do tempo de reação de dolomite com H_3PO_4	49
6.5.2.	Espectrometria de massa de razões isotópicas de amostras de carbonatos	49
6.5.2.1.	Mina de Miguel Vacas.....	49
6.5.2.2.	Amostras de carbonatos de vários contextos geológicos.....	51
6.5.2.2.1.	Complexo carbonatítico do Bailundo.....	51
6.5.2.2.2.	Calcários de Valverde.....	51
6.5.2.2.3.	Calcários de Casal Farto	52
6.5.2.2.4.	Mina da Panasqueira.....	53
6.5.2.3.	Outros Carbonatos. Estudo de viabilidade como padrões isotópicos internos	53
6.5.2.3.1.	Calcite da mina de Cala (CCAL).....	53
6.5.2.3.2.	Calcite da Mina de Neves Corvo (CNC)	54
6.5.2.3.3.	Dolomite de Marrocos (DOLM)	55
7.	Discussão.....	56
7.1.	Rotinas analíticas de espetrometria de massa de razões isotópicas em carbonatos.....	57
7.2.	Caracterização de carbonatos de vários contextos geológicos	57

7.3. Modelação dos valores isotópicos de C e O	60
8. Considerações finais	69
9. Bibliografia.....	70
Anexo I	
Anexo II	
Anexo III	
Anexo IV	
Anexo V	
Anexo VI	
Anexo VII	

Índice de figuras

Figura 1.1 – Variação isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em vários contextos geológicos, nas escalas V-SMOW e VPDB. 1 – Carbonatos marinhos (Tan <i>et al.</i> , 2015), 2 – Depósitos do tipo Mississippi Valley (Moritz <i>et al.</i> , 1996), 3 – Depósitos do tipo Carlin (Tan <i>et al.</i> , 2015), 4 – Depósitos do tipo Pórfiro (Stevenson, 2015), 5 – Depósitos do tipo Skarn (Du <i>et al.</i> , 2017), 6 – Depósitos carbonatíticos (Santos e Clayton, 1995), 7 – Depósitos auríferos orogénicos (Sarangi <i>et al.</i> , 2012), 8 – Depósitos do tipo VMS (Amplieva, 2008), 9 – Sedimentos orgânicos (Tan <i>et al.</i> , 2015).....	1
Figura 1.2 – Variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e de vários tipos de fluidos nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente. 1 – Águas meteóricas (Coniglio <i>et al.</i> , 2000), 2 – Água do mar (Sheppard, 1986), 3 – Fluidos basinais (Large <i>et al.</i> , 2001), 4 – Fluidos magmáticos (Taylor, 1974) e 5 – Fluidos metamórficos (Giggenbach, 1992).	1
Figura 1.3 – Mapas com proveniência dos vários tipos de amostras de carbonatos e zonas geotectónicas do Maciço Ibérico (modificado de Julivert <i>et al.</i> 1974). 1 – Mina da Panasqueira, 2 – Valverde, 3 – Mina de Miguel Vacas, 4 – Mina de Cala, 5 – Mina de Neves Corvo, 6 – Complexo Carbonatítico do Bailundo.	3
Figura 2.1- Localização geográfica da Mina de Miguel Vacas e porção do “open pit” da mina. Fonte das figuras: figura a) www.wikiportugal.com , figura b) programa Google Earth, figura c) www.mindat.org/photo-535209.html	4
Figura 2.2 – Posicionamento da mina de Miguel Vacas na sequência litoestratigráfica do Anticlinal de Estremoz (adaptado de Oliveira <i>et al.</i> , 1991).	5
Figura 2.3 - Carta geológica da zona SE do Anticlinal de Estremoz, com delimitação da Mina de Miguel Vacas a tracejado (adaptado de Faria, (2000) por Fernandes (2012)).	7
Figura 2.4 – Localização das sondagens efetuadas na mina de Miguel Vacas (adaptado de Corrula e Branco, 2005) por Fernandes (2012).	8
Figura 3.1 - Ilustração esquemática da célula unitária da calcite contendo dois grupos CO_3 . O ângulo α é aproximadamente 46° , os pontos preenchidos são posições de Ca (Reeder, 1983).	11
Figura 3.2 - Projção da célula unitária hexagonal da dolomite (Reeder, 1983).	12
Figura 4.1 - Fracionamento dos isótopos de carbono em função da temperatura entre vários materiais geológicos e CO_2 (Adaptado de Chacko, 2001).	15
Figura 4.2 – Variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos reservatórios mais importantes de carbono. (Adaptado de Birkle (2001) por Marques <i>et al.</i> (2007)).	16
Figura 4.3 – Distribuição das composições isotópicas de oxigénio nos principais reservatórios terrestres, expressa em $\delta^{18}\text{O}$. Os valores estão expressos relativamente à escala SMOW (Adaptado de Craig e Boato (1955), por Allegre (2009)).	17
Figura 4.4 - Representação esquemática de um equipamento de dupla entrada (“Dual Inlet”), (adaptado de Clark (1997) por Janeiro (2008)).	18
Figura 5.1 - Amostras de vários carbonatos (calcite, dolomite, siderite e magnesite) estudados. A – Amostra de calcite da mina de Cala, B – Amostra de calcite da mina de Neves Corvo, C – Amostra de siderite da mina da Panasqueira, D – Amostra de Magnesite proveniente da macedónia, E – Amostra de dolomite da mina de Neves Corvo, F – Amostra de dolomite proveniente de Marrocos.	20
Figura 5.2 - Montagens de grãos de diferentes amostras carbonatadas para análise por EMPA.	21
Figura 6.1 - Representação das várias zonas presentes em zonas de enriquecimento supergénico com minerais presentes em cada um dos horizontes, modificado de Robb (2005).	25
Figura 6.2 - Texturas observáveis em amostras de mão, representativas de reativações polifásicas do sistema. A – Veio de quartzo com intercalações hialinas e leitosas que foi sujeito a sucessivos eventos de fracturação e movimentação. B – Geração de quartzo que corta os veios carbonatados, também é observável um veio quartzoso bordejado por carbonatos. C – Veio de quartzo bordejado por carbonatos, os carbonatos apresentam agregados de mineralização. D – Veio quartzoso com espaços abertos	

preenchidos por carbonatos. E – Veio de quartzo com intercalações hialinas e leitosas no seio de um veio carbonatado.	28
Figura 6.3 - Exemplos de amostras de mão nas quais se observam várias gerações carbonatadas. A – Duas gerações de carbonatos, com a segunda geração em fraturas a cortar os veios carbonatados, sendo também posterior ao quartzo. B – Veio de calcite com uma segunda geração carbonatada, também de calcite, a preencher fraturas e espaços abertos. C – Gerações carbonatadas instaladas em fraturas e espaços abertos nos veios quartzosos que se intersectam. D – Veio siderítico fraturado e preenchido por carbonato (dolomite). E – Carbonatos que se apresentam em espaços abertos dos veios quartzosos (com intercalações hialinas e leitosas) e veios carbonatados que os cortam.	29
Figura 6.4 - Texturas observadas em lâmina delgada, microscopia de luz transmitida duplamente polarizada (A, B, C e F), luz refletida polarizada (D, G e H), e luz transmitida polarizada (E). A – Grão de Quartzo com múltiplas fases de crescimento (textura de crescimento em comb); B – Contacto entre carbonatos e quartzo em paliçada; C – Clasto ígneo fortemente alterado com uma orla de quartzo em contacto com o veio dolomítico; D – Agregado de calcopirite cortado por diferentes tipos de veios de quartzo (com e sem a presença de carbonatos); E – Agregados de calcopirite cortados por um veio dolomítico de segunda geração; F – Intersecção de veios carbonatados (dolomite); G – Veio carbonatado (dolomite) a cortar um veio quartzoso concorrendo ao refinamento do minério (pirite); H – Calcopirite fraturada e preenchida por quartzo, intensa alteração química com geração de fases de Cu-S e goethite dendriforme.	30
Figura 6.5 - Texturas observadas em lâmina delgada, microscopia de luz transmitida polarizada (A e H), luz refletida polarizada (B, C, D, E e F), e luz transmitida duplamente polarizada (G). A – Geração de carbonatos nos espaços abertos de um veio quartzoso; B – Grão de calcopirite com bornite com textura em “flames” ao longo dos seus planos cristalográficos e halos de fases de Cu-S; C – Grãos de pirite e calcopirite fortemente fraturados, com a calcopirite a ocupar os espaços livres da pirite; D – Agregado de calcopirite com decomposição química, encontra-se fraturado e preenchido por óxidos de ferro e carbonatos; E – Pseudomorfose de Goethite subeuédrica em associação com quartzo macrocristalino; F – Agregado de calcopirite fraturado e bordejado por fases de Cu-S; G – Cristal de malaquite em associação com óxidos/hidróxidos de ferro; H – Cristal de malaquite a ocupar espaços abertos e fraturas no seio de quartzo macrocristalino.	31
Figura 6.6 - Carbonatos identificados por DRX em cada amostra correspondente à sondagem MV9 da mina de Miguel Vacas. Cada amostra está identificada seguida da profundidade associada à mesma.	32
Figura 6.7 - Carbonatos identificados por DRX em cada amostra correspondente à sondagem MV10 da mina de Miguel Vacas. Cada amostra está identificada seguida da profundidade associada à mesma.	32
Figura 6.8 - Carbonatos identificados por DRX em cada amostra correspondente à sondagem MV20 da mina de Miguel Vacas. Cada amostra está identificada seguida da profundidade associada à mesma.	33
Figura 6.9 – Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nas amostras (calcite, dolomite, siderite e magnesite) analisadas.	37
Figura 6.10 - Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nos cristais de calcite analisados em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas.	38
Figura 6.11 - Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nos cristais de dolomite analisados em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas.	39
Figura 6.12 - Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nos cristais de siderite analisados em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas.	40
Figura 6.13 - Diferentes tipos de texturas observadas em BSE de amostras carbonatadas da mina de Miguel Vacas. Amostras acompanhadas de projeções ternárias dos carbonatos analisados. A – Substituições ao longo de planos de clivagem, B – fases enriquecidas em magnésio em fraturas, C e D – Texturas em “manta de leopardo” com várias exsoluções entre siderites mais ricas em ferro e magnésio.	42
Figura 6.14 - Diferentes tipos de carbonatos observados com BSE em amostras da mina de Miguel Vacas, figuras acompanhadas de projeções ternárias dos carbonatos analisados. A – Amostra com calcite	

a ocupar fraturas ao longo de planos de clivagem, no seio de dolomite. B – Amostra com dolomite a ocupar fraturas no seio de siderite. C – Exsoluções de siderite em dolomite. D – Cristais de dolomite no seio de um veio siderítico.	43
Figura 6.15 – Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de calcocite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).	46
Figura 6.16 - Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de calcopirite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).	46
Figura 6.17 - Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de pirite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).	47
Figura 6.18 - Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de arsenopirite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).	48
Figura 6.19 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcite e dolomite da mina de Miguel Vacas com respetivas referências. Valores apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.	50
Figura 6.20 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcite do Complexo Carbonatítico do Bailundo, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.	51
Figura 6.21 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcite de Valverde, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.	52
Figura 6.22 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcários de Casal Farto, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.	52
Figura 6.23 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de dolomite da mina da Panasqueira, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.	53
Figura 6.24 – Parâmetros de estatística descritiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de calcite da mina de Cala valores apresentados na escala VPDB para $\delta^{13}\text{C}$ e V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$. Figura A) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, com valor anómalo assinalado e média ponderada representada através de uma linha a cheio. Figura B) Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$, com representação dos valores anómalos e média ponderada.	54
Figura 6.25 – Parâmetros de estatística descritiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de calcite (A e B) e dolomite (C e D) da mina de Neves Corvo, valores apresentados na escala VPDB para $\delta^{13}\text{C}$ e V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$. Figura A e B) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de calcite, com valores anómalos assinalados a azul e média ponderada representada através de uma linha a cheio. Figura C e D) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de dolomite, com representação da média ponderada.	55
Figura 6.26 - Parâmetros de estatística descritiva dos dados das amostras de dolomite de Marrocos, valores apresentados na escala VPDB para $\delta^{13}\text{C}$ e V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$. Figura A) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e média ponderada representada através de uma linha a cheio. Figura B) Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e representação da média ponderada.	56
Figura 7.1 – Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{83}\text{O}$ das amostras de calcite e dolomite analisadas via IRMS-DI. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.	59
Figura 7.2 – Projeção dos fatores de fracionamento de $\delta^{18}\text{O}$ para calcite-água e para dolomite-água em função da temperatura (°K e °C), equações dos autores O’Neil et al. (1969) e Zheng (1998), respetivamente.	60
Figura 7.3 – Dependência do fracionamento isotópico do carbono com a temperatura nas espécies dominantes de carbono relativamente a calcite (adaptado de Robinson (1975)).	61
Figura 7.4 – Modelações dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ do fluido mineralizante das dolomites da mina de Miguel Vacas. Figuras A, B e C – Modelações à temperatura de 50°C, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10 e -15 ‰, respetivamente. Figuras D, E e F - Modelações à temperatura de 100°C com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10 e -15 ‰, respetivamente. Figuras G, H e I - Modelações à temperatura de 200°C com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10, -15 ‰, respetivamente.	63

Figura 7.5 – Modelações dos valores de temperatura do fluido hidrotermal das dolomites da mina de Miguel Vacas em função de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Figuras A, B e C – Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -6 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras D, E e F - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -10 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras G, H e I - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -12 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. 65

Figura 7.6 – Modelações dos valores de temperatura do fluido mineralizante dos calcários de Valverde em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Figuras A e B – Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -6 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras C e D - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -10 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras E e F - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -12 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras G e H - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -12 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. 67

Figura 7.7 - Modelações dos valores de temperatura do fluido mineralizante da calcite de Cala em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de -12 e +5 ‰, valores apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente. 67

Figura 7.8 - Modelações dos valores de temperatura do fluido mineralizante dos carbonatos dos sistemas das minas de Cala, Miguel Vacas e da localização de Valverde em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ utilizados para cada uma das modelações estão apresentados nas escalas VPDB e V-SMOW e foram de -12 ‰, +5 ‰; -10 ‰, +15 ‰ e +2 ‰, +10 ‰, respetivamente. 68

Índice de Equações

(1) Reações de trocas isotópicas em equilíbrio químico (Hoefs, 2009)	14
(2) Constante de equilíbrio (Hoefs, 2009).....	14
(3) Fator de fracionamento (Hoefs, 2009).....	14
(4) Fator de fracionamento de um carbonato e a sua dependência com $\delta^{18}\text{O}$ (Hoefs, 2009)	14
(5) Notação Delta (IUPAC, 2015).....	15
(6) Cálculo da razão água-rocha (Taylor, 1974).....	16
(7) Cálculo da perda por queima (Heiri <i>et al.</i> , 2001)	21
(8) Reação entre calcite e ácido fosfórico	22
(9) Correção de Craig para os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Craig, 1957).....	24
(10) Correção de Craig para os valores de $\delta^{18}\text{O}$ (Craig, 1957).....	24
(11) Correção de temperatura dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	24
(12) Decomposição química da calcopirite (Robb, 2005).....	27
(13) Fator de fracionamento entre calcite e água (O'Neil, 1969).....	60
(14) Fator de fracionamento entre dolomite e água (O'Neil, 1969).....	60
(15) Modelação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (Zheng e Hoefs, 1993)	60
(16) Modelação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Zheng e Hoefs, 1993).....	60
(17) Fator de fracionamento entre calcite e HCO_3^- (Deines <i>et al.</i> , 1974).....	62
(18) Fator de fracionamento entre dolomite e HCO_3^- (Ohmoto e Rye, 1976).....	62
(19) Fator de fracionamento entre calcite e H_2CO_3 (Bottinga, 1968 e Deines <i>et al.</i> , 1974).....	65

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Principais grupos de carbonatos e seus constituintes, com fórmulas químicas respectivas a cada mineral, (Adaptado de Klein e Hurlbut, Jr., Manual of Mineralogy, 1985).....	9
Tabela 3.2 - Composição teórica ideal da calcite, com percentagem dos seus elementos e compostos (consultado na base de dados online do site: www.mindat.org).	10
Tabela 3.3 - Composição teórica ideal da dolomite, com percentagem dos seus elementos e compostos (consultado na base de dados online do site: www.mindat.org).	11
Tabela 3.4 - Composição teórica ideal da siderite, com percentagem dos seus elementos e compostos, (consultado na base de dados online do site: www.mindat.org).	12
Tabela 4.1 - Abundâncias Relativas dos isótopos estáveis de Oxigénio e Carbono (Pure and Applied Chemistry, IUPAC).	13
Tabela 4.2 - Abundância relativa dos isotopólogos de CO ₂ com massas 44, 45 e 46. As espécies de interesse encontram-se assinaladas pelos rectângulos a cheio (Adaptado de Eiler, 2007).....	17
Tabela 4.3 - Razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do padrão internacional NBS-19.	19
Tabela 5.1 - Fatores de fracionamento utilizados na realização das análises isotópicas.	22
Tabela 5.2 – Conjuntos de amostras analisadas por IRMS-DI sujeitos a análises isotópicas de carbono e oxigénio, organizados por mineralogia e local.	24
Tabela 6.1 - Resultados do ensaio LOI, com quantidades de matéria orgânica expressas em percentagem.	33
Tabela 6.2 - Análises representativas das variações composicionais da calcite da mina de Cala (CCAL). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).....	34
Tabela 6.3 - Análises representativas das variações composicionais da calcite da mina de Neves Corvo (CNC). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).....	35
Tabela 6.4 - Análises representativas das variações composicionais da dolomite da mina de Neves Corvo (DNC). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).....	35
Tabela 6.5 - Análises representativas das variações composicionais da dolomite de Marrocos (DOLM). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).....	36
Tabela 6.6 - Análises representativas das variações composicionais da siderite da mina da Panasqueira (SID). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).	36
Tabela 6.7 – Análises representativas das variações composicionais da magnesite da Macedónia (MAG). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).....	37
Tabela 6.8 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f de calcites elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais da calcite nas amostras.	38
Tabela 6.9 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais das dolomites nas amostras.....	39
Tabela 6.10 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais das siderites nas amostras.	40
Tabela 6.11 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais dos óxidos de cobre nas amostras.....	44
Tabela 6.12 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais das goethites nas amostras.	45
Tabela 6.13 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análise representativa da composição das calcocites nas amostras.	45

Tabela 6.14 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das composições das calcopirites nas amostras.	46
Tabela 6.15 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das composições das pirites nas amostras.	47
Tabela 6.16 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das composições das arsenopirites nas amostras.	48
Tabela 6.17 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e $\Delta \delta^{13}\text{C}$ e $\Delta \delta^{18}\text{O}$, (Δ é a diferença entre os valores obtidos) para as amostras de dolomite de Marrocos (DOLM) e de Miguel Vacas (MV10-13), com tempos de reação de 30 e 50 minutos.	49
Tabela 6.18 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcite e dolomite da mina de Miguel Vacas, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	50
Tabela 6.19 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcite do complexo carbonatítico do Bailundo, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	51
Tabela 6.20 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcários de Valverde, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	52
Tabela 6.21 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcários de Casal Farto. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	52
Tabela 6.22 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de dolomite da mina da Panasqueira, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	53
Tabela 6.23 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, erro e desvios padrão (σ) obtidos para a amostra de calcite do depósito de Cala (CCAL), valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	54
Tabela 6.24 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, erro e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras CNC e DNC, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	55
Tabela 6.25 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, erro e desvios padrão (σ) obtidas para as amostras de dolomite de Marrocos. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	56
Tabela 7.1 - Amostras de calcite e dolomite analisadas por espectrometria de massa de razões isotópicas de carbono e oxigénio com possibilidade de serem utilizadas futuramente pelo LIE.	57
Tabela 7.2 - Resultados de todas as amostras de calcite e dolomite analisadas por espectrometria de massa de razões isotópicas de carbono e oxigénio. Valores reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.	58

Resumo

A compreensão dos processos metalogenéticos subjacentes às mineralizações filonianas é fulcral para um melhor conhecimento dos mecanismos físico-químicos responsáveis pela sua génese.

Neste contexto, um dos depósitos estudados foi a mina de Miguel Vacas, corresponde a um sistema filoniano composto por $Qz + Sid + Ank \pm Cc$, ao qual se encontra associado uma mineralização primária hipogénica de $Py + Cpy + Apy \pm Gdt$ e um horizonte de enriquecimento supergénico até profundidades de 80 a 90 metros.

Como termo de comparação entre diferentes tipos de ambientes geológicos, foram também analisadas amostras carbonatadas de outros contextos geológicos (da mina da Panasqueira, Cala e Neves Corvo, do complexo carbonatítico do Bailundo, de Marrocos e de dois locais no Maciço Calcário Estremenho, a pedreira de Casal Farto e Valverde).

Foram selecionadas amostras de carbonatos (calcite e dolomite), provenientes das minas de Cala e Neves Corvo (calcites) e de Marrocos e da mina de Neves Corvo (dolomites), para determinações das razões isotópicas de carbono e de oxigénio, como potenciais “padrões internos” na análise das razões isotópicas $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em carbonatos no Laboratório de Isótopos Estáveis do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

As amostras da mina de Miguel Vacas foram caracterizadas recorrendo a diferentes metodologias, nomeadamente petrografia, difração de raios-X, microsonda eletrónica e espectrometria de massa de razões isotópicas de carbono e oxigénio. Através das análises por microsonda eletrónica foram medidos conteúdos em Au significativos em várias fases metálicas (calcocite, pirite, calcopirite e arsenopirite). Nas restantes amostras apenas foram utilizadas as metodologias adequadas para determinar o seu grau de pureza, fundamental para a análise por espectrometria de massa de razões isotópicas.

Os resultados obtidos mostram que a mina de Miguel Vacas é um sistema marcado por reativações polifásicas, no qual existem pelo menos duas gerações de calcites (primeira geração com valores de $\delta^{13}C = +0,85 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = +23,61 \text{ ‰}$; segunda geração com valores de $\delta^{13}C = -7,47 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = +16,87 \text{ ‰}$), e dois conjuntos de dolomites (um conjunto com valores de $\delta^{13}C = -0,30$ a $+0,07 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = +29,95$ a $+30,43 \text{ ‰}$, e o outro conjunto que apresenta resultados compreendidos de $\delta^{13}C = -3,55$ a $+3,50 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = +24,78$ a $+27,13 \text{ ‰}$). Uma das amostras de calcite apresenta valores mais negativos de $\delta^{18}O$ e valores de $\delta^{13}C$ próximos de 0 ‰ , tendo provavelmente sido gerada com contribuição significativa de fluidos de derivação meteórica. O primeiro conjunto de dolomites apresenta valores de $\delta^{18}O$ comparáveis à assinatura isotópica dos calcários marinhos paleozoicos ($\delta^{13}C = 0 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = +30,6 \text{ ‰}$), enquanto que o segundo conjunto de dolomites apresenta valores de $\delta^{13}C$ sugerindo maior influência de componente orgânica no fluido hidrotermal.

As amostras de calcite do Complexo Carbonatítico do Bailundo têm valores isotópicos ($\delta^{13}C$ entre $-5,19 \text{ ‰}$ e $-4,98 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O$ entre $+7,75 \text{ ‰}$ e $+8,3 \text{ ‰}$) tipicamente magmáticos, à exceção de uma amostra.

As amostras da pedreira de calcários de Casal Farto apresentam valores isotópicos típicos de carbonatos marinhos, compreendidos entre -2 a $+4 \text{ ‰}$ para $\delta^{13}C$ e $+20$ a $+26 \text{ ‰}$ para $\delta^{18}O$.

Foram realizadas modelações dos dados isotópicos assumindo diferentes valores de $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, da temperatura para o fluido inicial e de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ para a rocha inicial.

A modelação do sistema hidrotermal para a mina de Miguel Vacas sugere dois cenários possíveis para a deposição das dolomites dos veios hipogénicos. A primeira hipótese considera que os carbonatos precipitaram a partir de fluidos com diferentes temperaturas e composições isotópicas de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ semelhantes (recarga do sistema a partir da mesma fonte). A segunda hipótese favorece um único fluido, de derivação metamórfica com contribuição de matéria orgânica ($\delta^{13}C = -10 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = +15 \text{ ‰}$), a diferentes temperaturas, entre os $125^{\circ}C$ e os $250^{\circ}C$, e com razões água-rocha entre $0,5$ e 5 .

Foi realizado o mesmo tipo de modelação nos sistemas de Valverde e de Cala. Os valores das amostras de Valverde sugerem que as assinaturas isotópicas das calcites podem resultar da alteração hidrotermal dos calcários por um fluido bacinal com $\delta^{13}\text{C} = +2 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = +10 \text{ ‰}$, a diferentes temperaturas. A temperatura estimada do sistema varia entre os 50°C e 150°C com razões água-rocha entre 0,5 e 5. A amostra de calcite da mina de Cala apresenta assinatura isotópica magmático-hidrotermal. A modelação isotópica sugere precipitação da calcite a partir de um fluido magmático com contribuição de matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C} = -12 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = +5 \text{ ‰}$), à temperatura de aproximadamente 230°C e razões água-rocha de 10, o que é compatível com as condições de deposição associadas ao metassomatismo retrógrado tardio do skarn de Cala.

As amostras carbonatadas analisadas que se revelaram aptas para se tornarem padrões internos do LIE foram as amostras de calcite de Cala ($\delta^{13}\text{C} = -10,71 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +12,53 \text{ ‰}$), Neves Corvo ($\delta^{13}\text{C} = -0,34 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +0,73 \text{ ‰}$) e a amostra de dolomite de Marrocos ($\delta^{13}\text{C} = +2,14 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +29,30 \text{ ‰}$), tendo todas estas apresentado resultados com precisões superiores a 0,1 ‰ para um sigma (σ).

Palavras chave: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, Carbonatos hidrotermais, Mina de Miguel Vacas, Processos metalogenéticos.

Abstract

The comprehension of metallogenetic processes related to vein-type mineralization is essential to a better knowledge of the physico-chemical mechanisms that are responsible for its formation.

In this context, one of the studied deposits was the Miguel Vacas, that corresponds to a vein-type system composed of $Qz + Sid + Ank \pm Cc$, to which is associated an hypogene mineralization of $Py + Cpy + Apy \pm Gdt$ and a supergene enrichment horizon up to depths of 80 to 90 meters.

As analogy between different types of geological environments it were also analyzed carbonate samples from other places (from the Panasqueira, Cala and Neves Corvo mines, from the Carbonatitic Complex of Bailundo, from Marroco and two locations in the Estremenho Limestone Massif, the Casal Farto quarry and Valverde).

Carbonate samples were selected (calcite and dolomite), coming from the Cala and Neves Corvo mines (calcites) and from Marrocos and the Neves Corvo mine (dolomites), for isotopic ratio determinations of carbon and oxygen, as potential “in-house standards” in the isotopic ratio analysis of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$, in carbonates in the Stable Isotope Laboratory of the Geology Department of the Faculty of Sciences of the University of Lisbon.

Samples from the Miguel Vacas mine were characterized using different methodologies, such as petrography, X-ray diffraction, electron microprobe analysis and mass spectrometry of isotopic ratios of carbon and oxygen. Using electron microprobe analysis, it was measured significant contents of Au in several metallic phases (chalcocite, pyrite, chalcopyrite and arsenopyrite). In the remaining samples the methodologies were used aiming to determine the purity of the mineral phases, which is fundamental for the mass spectrometry isotopic ratio analysis.

Results show that the evolution of the Miguel Vacas system underwent multiple reactivations, in which exist at least two generations of calcite (first generation with values of $\delta^{13}C = 0,85 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}O = 23,61 \text{ ‰}$; second generation with values of $\delta^{13}C = -7,47 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}O = 16,87 \text{ ‰}$) and two groups of dolomites (group one, with $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values ranging between $-0,30$ and $0,07 \text{ ‰}$, and $29,95$ to $30,43 \text{ ‰}$, the second group of dolomites display a range of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values between $-3,55$ to $3,50 \text{ ‰}$ and $24,78$ a $27,13 \text{ ‰}$, respectively). One of the calcite samples has lower $\delta^{18}O$ values and $\delta^{13}C$ values close to 0 ‰ , being probably generated by significant contribution of meteoric-derived fluids. The first dolomite group has $\delta^{18}O$ values comparable to the isotopic signature of Paleozoic marine limestones ($\delta^{13}C = 0 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = +30,6 \text{ ‰}$), while the second group presents more negative values of $\delta^{13}C$, suggesting a higher influence of organic matter in the hydrothermal fluid.

The calcite samples from the Carbonatitic Complex of Bailundo have isotopic values ($\delta^{13}C$ between $-5,19 \text{ ‰}$ and $-4,98 \text{ ‰}$ and $\delta^{18}O$ values from $+7,75 \text{ ‰}$ to $+8,3 \text{ ‰}$) which are typically magmatic, with the exception of one sample.

The Casal Farto quarry limestone samples display isotopic values that correspond to marine carbonates, ranging from -2 to $+4 \text{ ‰}$ for $\delta^{13}C$ and from $+20$ to $+26 \text{ ‰}$ for $\delta^{18}O$.

In addition to the previous isotopic data, it was also proposed the modelling of those values. To do so, different values of $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ and temperature were assumed, for the initial fluid; the same applies to $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ initial rock values.

The modelling of the Miguel Vacas system suggest two possible scenarios for the deposition of dolomites from the hypogene veins. The first hypothesis considers that the carbonates precipitated from fluids with different temperatures and isotopic compositions with similar $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values (system recharge from the same source). The second hypothesis favours a unique fluid, metamorphic-derived with contribution of organic matter ($\delta^{13}C = -10 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = +15 \text{ ‰}$), at different temperatures, between $125^{\circ}C$ and $250^{\circ}C$, with rock-water ratios between $0,5$ and 5 .

Similar modelling applied to the Valverde and Cala systems. Values attained for the Valverde samples suggest that the isotopic signatures of calcite may result from hydrothermal alteration of the

limestones by an basinal fluid with $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ values, with different temperatures. The system estimated temperature ranges from 50°C to 150°C with rock-water ratios between 0,5 and 5. The calcite sample from the Cala mine displays a magmatic-hydrothermal isotopic signature. The isotopic modelling suggests that the precipitation of calcite has occurred from a magmatic fluid with organic matter contribution ($\delta^{13}\text{C} = -12\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = +5\text{‰}$), at temperatures of approximately 230°C and rock-water ratios of 10, which is in accord with the conditions of deposition associated with the late retrograde metasomatism of the Cala skarn.

The analysed carbonated samples to become in-house standards of the LIE are the calcite samples of Cala ($\delta^{13}\text{C} = -10,71\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 12,53\text{‰}$) and Neves Corvo ($\delta^{13}\text{C} = -0,34\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0,73\text{‰}$) and the dolomite sample from Morocco ($\delta^{13}\text{C} = 2,14\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 29,30\text{‰}$). With a precision superior to 0,1 per mil (‰) for one sigma (σ).

Key words: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$, Hydrothermal carbonates, Miguel Vacas mine, Metallogenic processes

1. Introdução

O estudo de isótopos estáveis tradicionais (O, H, S e C) tem sido largamente utilizado na caracterização de depósitos minerais e na compreensão dos processos metalogenéticos (e.g. Shanks, 2014). Apesar de numerosos trabalhos, a sua aplicação a carbonatos tem sido menor em virtude da ideia generalizada quanto à sua suscetibilidade face aos fenómenos de alteração, e ao desafio analítico que constituem. Os carbonatos estão presentes nas associações minerais de uma vasta tipologia de depósitos minerais, incluindo skarns, depósitos do tipo Mississippi Valley, depósitos do tipo Carlin, depósitos carbonatíticos, IOCGs, depósitos de sulfuretos maciços (VMS e SEDEX), jazigos do tipo pórfiro, bem como num conjunto muito alargado de depósitos filonianos (e.g. jazigos de ouro orogénico). A Figura 1.1 apresenta uma compilação da variação isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em carbonatos de diferentes contextos geológicos.

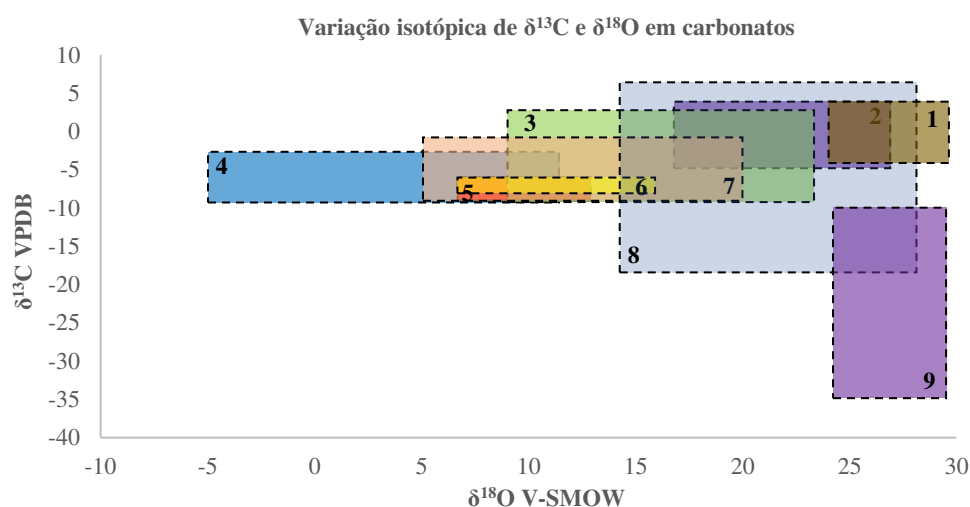


Figura 1.1 – Variação isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em vários contextos geológicos, nas escalas V-SMOW e VPDB. 1 – Carbonatos marinhos (Tan *et al.*, 2015), 2 – Depósitos do tipo Mississippi Valley (Moritz *et al.*, 1996), 3 – Depósitos do tipo Carlin (Tan *et al.*, 2015), 4 – Depósitos do tipo Pórfiro (Stevenson, 2015), 5 – Depósitos do tipo Skarn (Du *et al.*, 2017), 6 – Depósitos carbonatíticos (Santos e Clayton, 1995), 7 – Depósitos auríferos orogénicos (Sarangi *et al.*, 2012), 8 – Depósitos do tipo VMS (Amplieva, 2008), 9 – Sedimentos orgânicos (Tan *et al.*, 2015).

A assinatura isotópica destes carbonatos está intimamente relacionada com o contexto geológico em que se formam, mormente das condições físico-químicas do meio (e.g. T, pH, geoquímica das espécies presentes), bem como das características dos vários tipos de fluidos envolvidos nos processos metalogenéticos. Na Figura 1.2 apresentam-se os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dos fluidos magmáticos, metamórficos, água do mar, basinais e águas meteóricas.

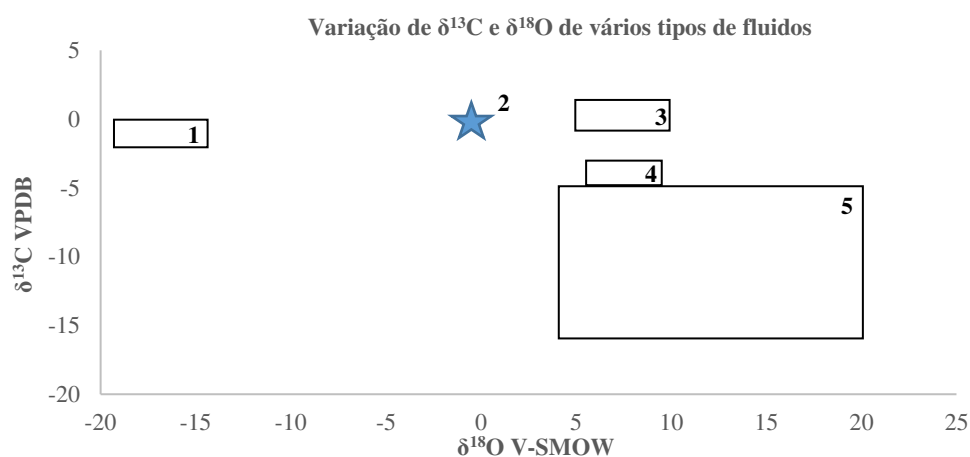


Figura 1.2 – Variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de vários tipos de fluidos nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente. 1 – Águas meteóricas (Coniglio *et al.*, 2000), 2 – Água do mar (Sheppard, 1986), 3 – Fluidos basinais (Large *et al.*, 2001), 4 – Fluidos magmáticos (Taylor, 1974) e 5 – Fluidos metamórficos (Giggenbach, 1992).

Por exemplo, os carbonatos dos carbonatitos são gerados a partir de fluidos magmáticos, enquanto que os carbonatos em skarns e pórfiros derivam de fluidos magmáticos-hidrotermais. De notar que em muitos contextos metalogenéticos, talvez na maioria, é frequente a mistura de fluidos.

A presença de carbonatos nos depósitos filonianos nas províncias geotectónicas de Portugal é comum, nomeadamente na Zona da Ossa Morena (ZOM) e na Zona Centro Ibérica (ZCI). Ambas as unidades geotectónicas, ZCI e ZOM, são marcadas pela presença de carbonatos (principalmente calcite, dolomite e siderite) em associação com diferentes tipos de veios mineralizados em Cu, Pb-Zn, etc.

A Mina de Miguel Vacas, localizada no flanco NE do Anticlinal de Estremoz, na Zona da Ossa Morena, constitui um desses exemplos. A mineralização hipogénica primária é composta por calcopirite (cpy) + pirite (py) \pm arsenopirite (apy) \pm tenantite-tetrahedrite (tn-td), em veios quartzo-carbonatados (ankerite, dolomite e siderite). Este depósito inclui uma zona de enriquecimento supergénico até aos 80-90 m de profundidade, caracterizada por fosfatos de cobre (libethenite e pseudomalaquite) e carbonatos de cobre (malaquite e azurite) sobre um horizonte de enriquecimento em óxidos de cobre (Oliveira, 1984).

Dada a disponibilidade de uma coleção de sondagens da mina de Miguel Vacas que se encontra na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, aliou-se a possibilidade de utilização de um equipamento de espectrometria de massa de razões isotópicas com configuração Dual-Inlet (IRMS-DI), de modo a obter as assinaturas isotópicas de isótopos estáveis de carbono (C) e oxigénio (O) em fases carbonatadas e consequentemente rotinar metodologias de espectrometria de massa de razões isotópicas para fases carbonatadas de calcite, dolomite e siderite.

Para além das amostras da mina de Miguel Vacas estudaram-se, igualmente, outras amostras (Figura 1.3) de carbonatos de contextos geológicos diferentes (calcites do Complexo Carbonatítico do Bailundo, Valverde, Casal Farto e dolomites da mina da Panasqueira), disponibilizadas por colegas do Mestrado de Geologia Económica, de modo a equilar a possibilidade de outros processos metalogenéticos.

O Complexo Carbonatítico do Bailundo (Angola) é uma subunidade da mega-província carbonatítica Brasil-Angola. Corresponde a uma estrutura subintrusiva anelar, constituída por um núcleo ferro-carbonatítico, um anel sovítico interno, um anel fenítico exterior sobrelevado e um espesso manto colúvi-eluvionar, com a ocorrência em profundidade de veios glimeríticos (e.g. Roseiro, 2017).

Segundo Ribeiro *et al.*, 2017, as unidades carbonatadas de Valverde têm a particularidade de enquadrarem brechas mineralizadas, com óxidos de ferro e quantidades menores de sulfuretos, confinadas a segmentos de falha com evidências de múltiplos eventos de reativação, há a existência de um halo metassomático que provoca forte mudança na coloração dos calcários, juntamente com disseminações irregulares de sulfuretos e óxidos (pirite (py) + magnetite (mgt) \pm hematite (hem)).

As calcites presentes nesta estrutura deverão corresponder a carbonatos gerados a partir de fluidos baciais nos quais a espécie dominante de carbono será ácido carbónico (H_2CO_3), assumindo que esta mineralização foi originada em condições oxidantes e ácidas. Pelo contrário, em mineralizações como as de Miguel Vacas, foram assumidas condições redutoras alcalinas, nas quais a espécie dominante de carbono é o bicarbonato (HCO_3^-).

As amostras de Casal Farto são provenientes de uma pedreira de calcários na qual se observavam disparidades de coloração das amostras, tendo sido analisadas de modo a averiguar se existiriam diferenças nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ entre estas (e.g. Santos, 2017).

A mina da Panasqueira, e.g., inclui todos estes carbonatos em mais do que uma geração (e.g. Kelly e Rye, 1979). Muitos dos depósitos hipogénicos de cobre da ZOM, como é o caso da mina de Miguel Vacas, também contêm múltiplas gerações de carbonatos, que podem representar vários estádios.

Dada a escassez de padrões isotópicos para carbonatos foram também analisadas isotopicamente amostras de calcite das minas de Cala (Espanha) e Neves Corvo, e de dolomite proveniente da mina de Neves Corvo e de Marrocos (adquirida comercialmente). A possibilidade da utilização das mesmas

como padrões internos de calcite e dolomite em análises de razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dependerá da obtenção de bons resultados por parte das mesmas, sendo a principal prioridade a comparação com as restantes amostras de carbonatos. Por uma questão de facilidade de escrita, estas amostras serão referidas ao longo do presente trabalho por “padrões internos”.

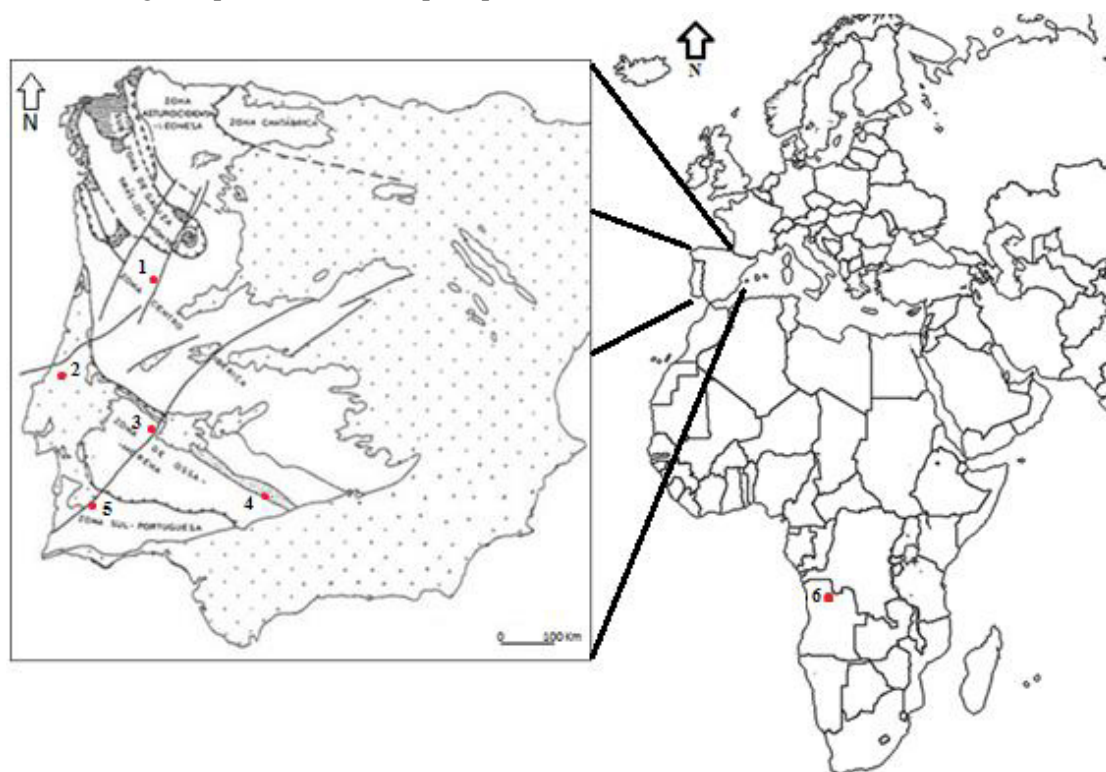


Figura 1.3 – Mapas com proveniência dos vários tipos de amostras de carbonatos e zonas geotectónicas do Maciço Ibérico (modificado de Julivert *et al.* 1974). 1 – Mina da Panasqueira, 2 – Valverde, 3 – Mina de Miguel Vacas, 4 – Mina de Cala, 5 – Mina de Neves Corvo, 6 – Complexo Carbonatítico do Bailundo.

As amostras correspondentes à mina de Miguel Vacas foram sujeitas a análises petrográficas, para realizar a seleção de quais as fases carbonatadas a extrair ou analisar por microsonda eletrónica (EPMA). Por intermédio de análises quantitativas por EMPA, verificou-se qual a variabilidade composicional das fases minerais presentes nas amostras. Também foram obtidas imagens de eletrões retrodifundidos para análise de texturas das fases carbonatadas.

Tendo obtido os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para os vários grupos de amostras foi realizada a modelação dos sistemas isotópicos de Miguel Vacas, Valverde e Cala, de modo a obter mais informações acerca da natureza dos fluidos que deram origem às suas mineralizações e quais as temperaturas associadas a cada um destes.

2. Mina de Miguel Vacas

2.1. Enquadramento Geográfico

A mina de Miguel Vacas compreende três concessões adjuntas (Fonte da Moura, Monte d’El-Rei e Miguel Vacas) e situa-se em Conceição, na freguesia de Vila Viçosa, Distrito de Évora, Portugal continental. Localiza-se a cerca de 4 km a Sudeste de Vila Viçosa e 5 km a Este de Bencatel (Figura 2.1). Os acessos à mina são realizados através de estradas subsidiárias da estrada nacional número 255. Segundo o sistema de coordenadas World Geodetic System 1984 (WGS84), a mina está situada à latitude 38° 44’ 27’’ N e longitude 7° 23’ 34’’ W.

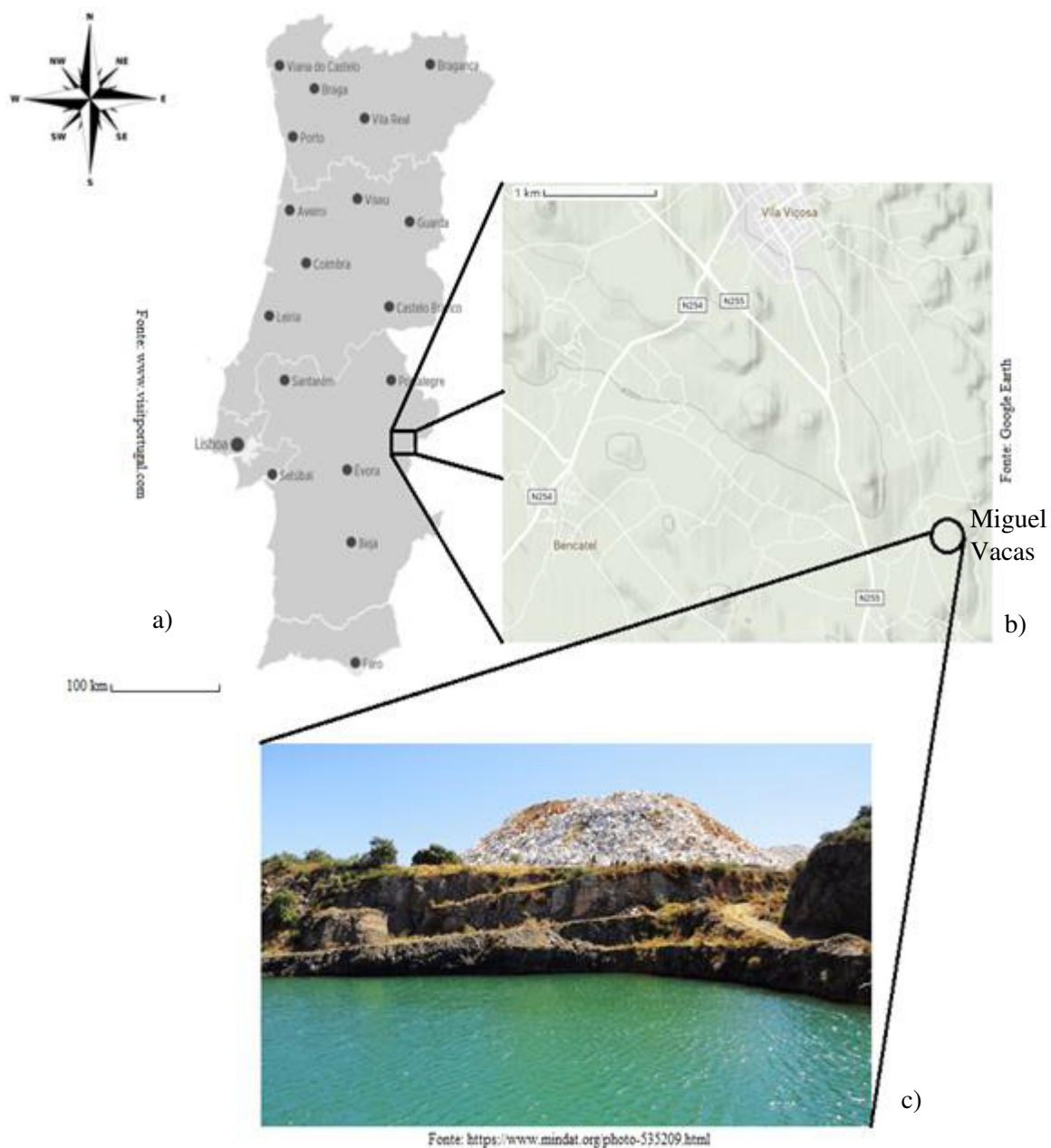


Figura 2.1- Localização geográfica da Mina de Miguel Vacas e porção do “open pit” da mina. Fonte das figuras: figura a) www.wikiportugal.com, figura b) programa Google Earth, figura c) www.mindat.org/photo-535209.html

2.2. Enquadramento geológico

Miguel Vacas situa-se na Zona da Ossa Morena, mais concretamente no sector Alandroal-Juromenha (faixa de Sousel-Barrancos), no flanco NE do Anticlinal de Estremoz (Figura 2.2). Esta estrutura apresenta formações com idades do Proterozóico ao Silúrico e compreende rochas carbonatadas com vulcanismo ácido e básico associado, dispendo-se segundo a direcção SE-NO, desde Barrancos até Estremoz, passando por Villanuevo del Fresno (e.g. Araújo, 2006).

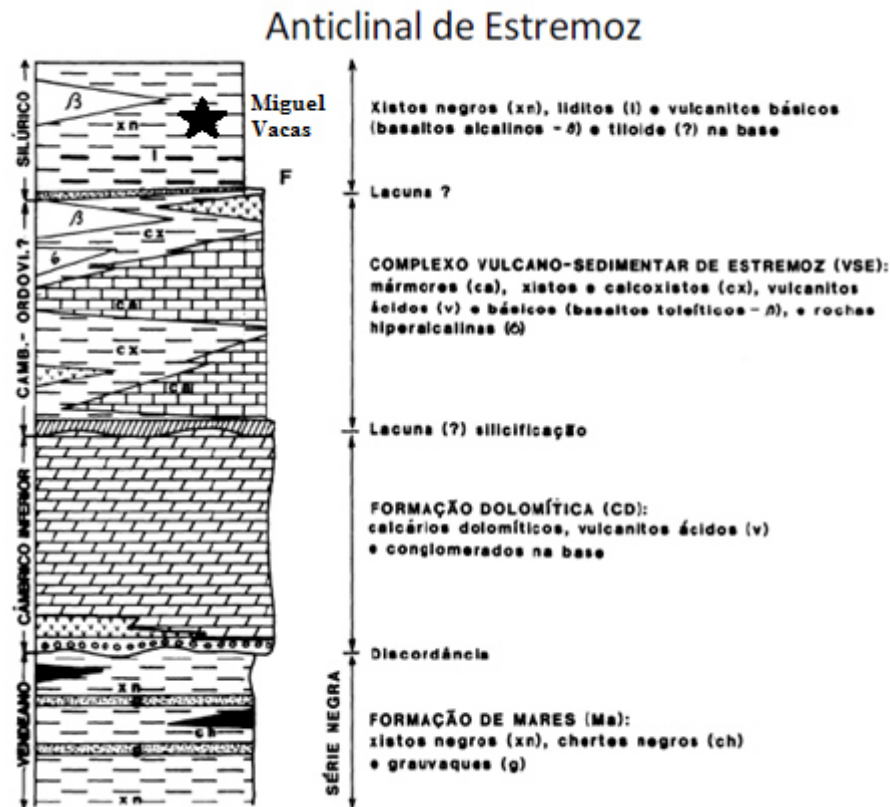


Figura 2.2 – Posicionamento da mina de Miguel Vacas na sequência litoestratigráfica do Anticlinal de Estremoz (adaptado de Oliveira *et al.*, 1991).

A sucessão inicia-se com a Formação de Mares, pertencente à Série Negra, representada por xistos negros, metachertes e metagrauvaques. Esta unidade basal, que se dispõe segundo duas manchas na zona axial do antiforma, correlaciona-se com a Formação de Mosteiros do NE Alentejano, atribuída ao Neo-Proterozóico (Araújo, 2006). Sobre esta assenta discordantemente a Formação Dolomítica que apresenta espessura superior a 300 m e é constituída por conglomerados na base, vulcanitos ácidos e calcários dolomíticos, com níveis siliciosos intercalados no topo da unidade, sendo interpretados como marcadores de uma lacuna entre o Câmbrio médio e o Câmbrio superior, correspondente à carsificação e silificação dos dolomitos (Oliveira, 1984). Sobreposto ao horizonte silicioso encontra-se o Complexo Vulcano-Sedimentar Carbonatado de Estremoz (CVSCE). Este é constituído por mármore e calcaxistos, contendo também intercalações de metavulcanitos ácidos e básicos. Os mármore apresentam evidências de carsificação, apresentando cavidades, por vezes decamétricas, preenchidas por xistos negros (Araújo *et al.*, 2006).

As descobertas fossilíferas mais recentes (Araújo *et al.*, 2006) indicam a existência de uma descontinuidade entre os calcários dolomíticos e os mármore sobrejacentes ou que a unidade dos calcários apresente idades diferentes, num intervalo entre o Câmbrio inferior e o Devónico. Uma das possíveis explicações seria a introdução de microfósseis mais recentes nas cavidades das unidades carbonatadas carsificadas. Os restos conodontais existentes na formação implicam a exposição sub-aérea dos mármore até ao Devónico, o que aponta para que a formação suprajacente, constituída por quartzitos e os liditos silúricos, onde se encontra a mineralização da mina de Miguel Vacas, se encontre numa posição estratigráfica alóctone, sendo a sua posição actual derivada de um carreamento no decorrer da primeira fase da Orogenia Varisca (Araújo *et al.*, 2006).

A tectónica deste sector é caracterizada por dois episódios de deformação Varisca (Araújo, 1995). O primeiro episódio é marcado pela deformação progressiva, a que se encontram associados dois

impulsos de estruturas correlativas. O primeiro impulso é caracterizado por uma clivagem com direção NNW-SSE e inclinação de 10 a 20°E. É possível identificar uma lineação de estiramento mineral com direção NW-SE, sobreimposta ao “fabric” planar. O segundo impulso é caracterizado por dobramento, com vergência para SW, da clivagem formada durante o primeiro impulso (Rosas, 2003). A segunda fase de deformação Varisca é caracterizada pela presença de uma clivagem de crenulação com direção NW e inclinação subvertical (Araújo, 1995). A deformação Varisca do sector corresponde a um regime transpressivo esquerdo, com deslocamento para NW, que está associado a uma deformação tangencial com deslocamento para SW (Araújo, 1995).

A região de Alandroal-Juromenha é marcada por várias estruturas filonianas, nas quais, se distinguem dois grupos, um grupo quartzo-carbonatado e um segundo de rochas básicas (doleritos). A maioria das estruturas são discordantes (direção aproximada NE-SW) em relação às formações encaixantes, sendo algumas destas sub-concordantes (direção aproximada NW-SE). Os filões doleríticos são estéreis, e considerados como sendo um dos ramos do grande filão do Alentejo (Oliveira, 1984).

Alguns dos filões de quartzo e carbonatos apresentam mineralizações filonianas, nas quais a mineralização primária é composta por pirite e calcopirite enquanto a mineralização secundária é representada por malaquite (Oliveira, 1984). Estas estruturas mineralizadas encontram-se agrupadas em filões maioritariamente sub-verticais (70° a 80°) e de espessura variável (até 20 metros), tanto discordantes como sub-concordantes com as formações encaixantes. Quanto à origem destas mineralizações, admite-se que estas sejam resultado de remobilizações provenientes da descontinuidade câmbrio-ordovícica (Silúrico), ou de aparelhos sub-vulcânicos subjacentes (Oliveira, 1986).

Oliveira (1984) refere a existência de outras estruturas mineralizadas na região, como estruturas mineralizadas estratiformes ou calcários dolomíticos do Câmbrio inferior: as mineralizações estratiformes estão relacionadas com a discordância câmbrio-ordovícica, apresentam pirite, e mais raramente calcopirite, esfalerite e galena enquanto os calcários dolomíticos têm mineralizações de pirite, esfalerite e galena em microfracturas e em domínios brechóides (Oliveira, 1986). Podem ser encontradas em Miguel Vacas e em outros jazigos ao longo do sector lito-estratigráfico de Estremoz-Barrancos, como Mociços, Bugalho, Bofeta e Mostardeira, brechas de falha mineralizadas, por vezes incluindo fragmentos das rochas encaixantes alterados hidrotermalmente, heterométricos e angulosos que, de acordo com Mateus *et al.* (2003), são mineralizações epigenéticas, recorrendo a evidências de campo e características mineralógico-texturais como por exemplo, o polifasismo observável entre veios carbonatados e de quartzo. Na Figura 2.3 apresenta-se a carta geológica da zona SE do Anticlinal de Estremoz.

2.3. Mineralização

A mina de Miguel Vacas corresponde a um sistema filoniano controlado por zona de falha, onde foram efetuadas 29 sondagens (Figura 2.4) a intersectar o jazigo, entre os anos 40 e 80 do século XX (três em 1948/1949, vinte entre 1965 e 1979 e seis entre 1979 e 1986) (Parreirão e Gomes, 1987). A zona de falha é provavelmente tardi-varisca (ca. 300-270/260 Ma), com possível contribuição Eo-Alpina (Mateus, 2006).

O sistema filoniano de Miguel Vacas consiste num filão principal de quartzo com carbonatos (calcite ± anquerite ± siderite) (Mateus *et al.* 2003), sub-concordante com as formações encaixantes, de direção NNW-SSW, cuja inclinação é variável ao longo do perfil (50° a 70°E). O filão é hospedado em liditos, xistos cinzentos e xistos negros (com presença de grafite e/ou matéria orgânica). Esta formação (base do Silúrico) encontra-se normalmente impregnada em pirite disseminada, com “background” relativamente elevado de Cu em relação às outras formações (Oliveira, 1984). Segundo Parreirão e Gomes (1987) o filão tem uma extensão de 2 km e uma espessura variável entre 10 a 20 metros. Existe um segundo filão, de menor importância, a aproximadamente 500 m do filão principal que apresenta

orientação N-S, e é hospedado em rochas metavulcânicas máficas. Segundo Mateus *et al.* (2003) também este filão secundário controlado por zona de falha.

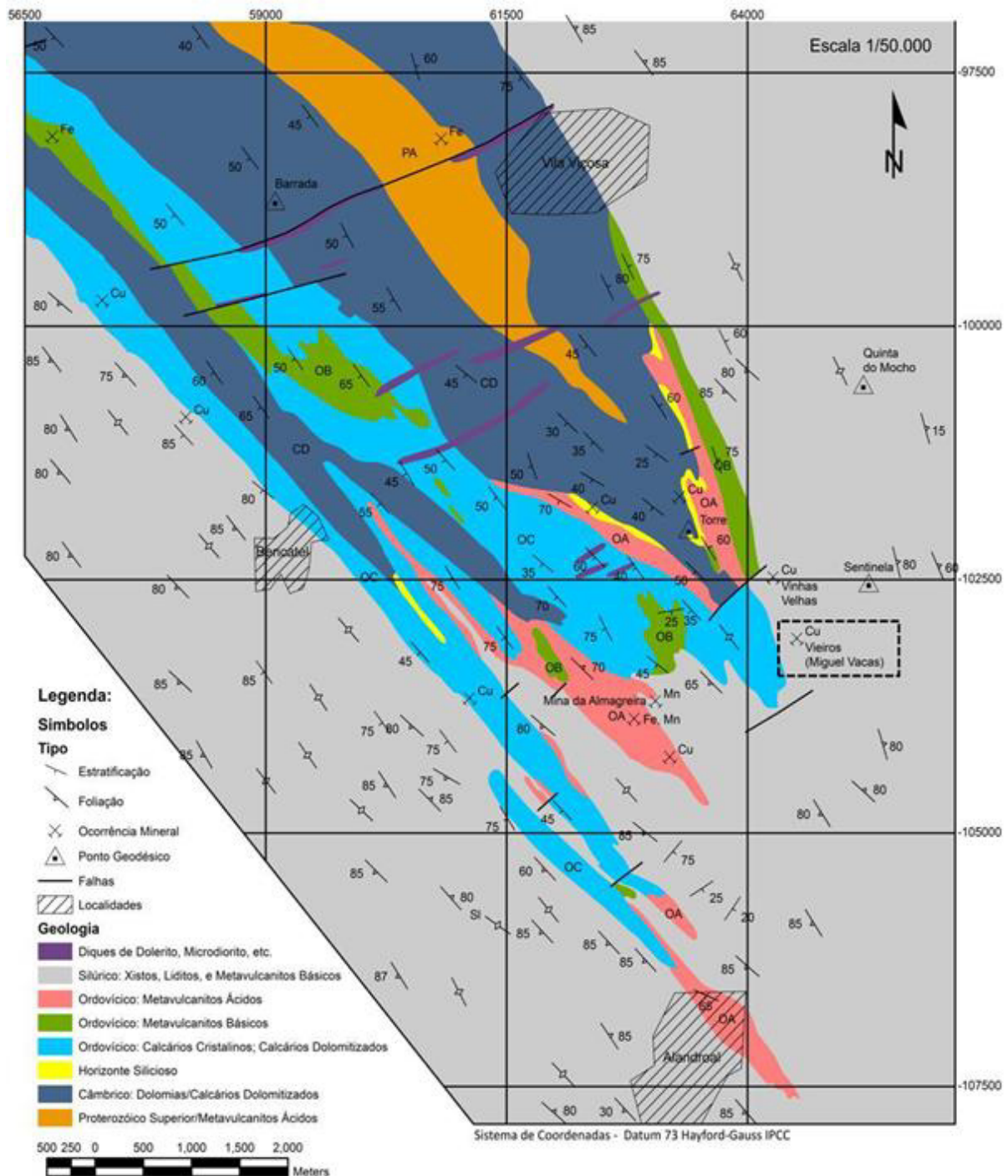


Figura 2.3 - Carta geológica da zona SE do Anticlinal de Estremoz, com delimitação da Mina de Miguel Vacas a tracejado (adaptado de Faria, (2000) por Fernandes (2012)).

A mineralização primária deste jazigo consiste em calcopirite (cpy) + pirite (py) \pm arsenopirite (apy) \pm tenantite-tetraedrite (tn-td), em que a calcopirite ocorre sob a forma de massas fracturadas após a formação da pirite, mas anteriores à arsenopirite e tenantite-tetraedrite, que se depositam tardiamente em microfracturas sob a forma de pequenos grãos (Fernandes, 2012). De acordo com Mateus *et al.*, (2003), estas mineralizações são do tipo epigenético, tendo sido desenvolvidas a partir de eventos

sucessivos de reactivação das principais zonas de falha (fragmentação polifásica) e de circulação de fluidos hidrotermais. A ocorrência de quartzo com carbonatos é explicada pela existência de eventos de depressurização do sistema, pois as suas solubilidades são inversas.

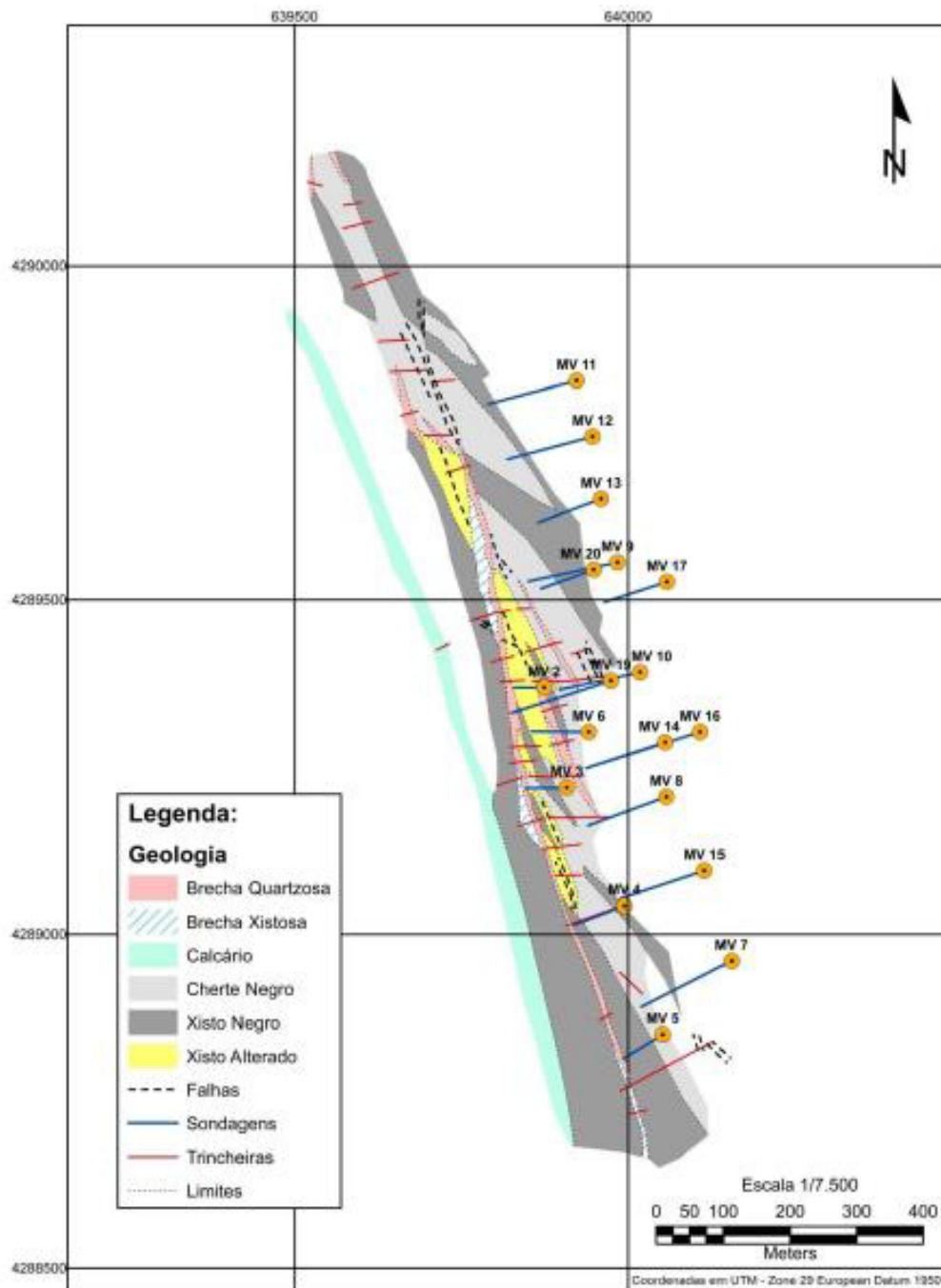


Figura 2.4 – Localização das sondagens efetuadas na mina de Miguel Vacas (adaptado de Corrula e Branco, 2005) por Fernandes (2012).

Neste depósito observa-se uma zona de enriquecimento supergénico, resultante de lixiviação e redeposição sob condições de forte oxidação e hidratação, composto por uma mistura de minerais secundários (Mateus *et al*, 2003). Foi desenvolvido um trabalho de exploração a céu aberto de mineralizações de Cu neste horizonte durante as décadas de 70 e 80 do século XX. Segundo Oliveira

(1984), os minerais que se observam nessa zona são malaquite, libethenite, crisocola, atacamite e covelite.

Em 1975, a EMIL – Empresa de Mineração SARL, realizou o cálculo das reservas deste jazigo, apresentando como resultados, 1,17 Mt, de Cu a partir de minério oxidado e secundário com teores de 1,5 %, e 1,73 Mt de Cu extraído de sulfuretos, minério primário, com teores de 1,11 a 1,49 %. Foi realizada uma revisão dos dados disponíveis da mina de Miguel Vacas, apresentando valores de concentração de 22 % de Cu, 2500 partes por milhão (ppm) de As e 256 ppm de Au para o minério, as brechas de falha mineralizada apresentam valores de 3,6 % de Cu (Mateus *et al*, 2003).

3. Carbonatos

Os carbonatados, como a calcite, aragonite, dolomite, siderite, etc., formaram-se preferencialmente à superfície ou na subsuperfície ao longo da história da Terra (Kim *et al*, 2015). Os carbonatos são um grupo de minerais em que a unidade estrutural essencial é o ião CO_3^{2-} .

Segundo Reeder (1983) a calcite e a dolomite são os carbonatos mais abundantes na constituição da crosta, contabilizando mais de 90% dos carbonatos naturais. A calcite tem uma estrutura relativamente simples, idêntica à de outros carbonatos anidros, incluindo a magnesite ($MgCO_3$), siderite ($FeCO_3$), rodocrosite ($MnCO_3$), otavite ($CdCO_3$), smithsonite ($ZnCO_3$), esferocobaltite ($CoCO_3$) e a gaspeite ($NiCO_3$). Embora existam aproximadamente 60 minerais conhecidos do grupo dos carbonatos, muitos deles são relativamente raros e algumas das espécies menos frequentes ou são hidratadas e contendo iões hidroxilo ou halogénios, ou são compostos que têm radicais sulfato ou fosfato.

O carbonato de cálcio é polimórfico e existem pelo menos cinco modificações conhecidas, os mais abundantes na natureza são a calcite e a aragonite. Os restantes são a vaterite e duas formas sintéticas de calcite de alta pressão, calcite II e calcite III. A vaterite é uma forma hexagonal metaestável que cristaliza a temperatura e pressão atmosféricas, porém possui sinal óptico positivo, ao contrário da maior parte dos carbonatos que são negativos (Deer *et al*, 1966).

Tabela 3.1 - Principais grupos de carbonatos e seus constituintes, com fórmulas químicas respetivas a cada mineral, (Adaptado de Klein e Hurlbut, Jr., Manual of Mineralogy, 1985).

Carbonatos	Fórmula química
Grupo da calcite (hexagonal)	
Calcite	$CaCO_3$
Magnesite	$MgCO_3$
Siderite	$FeCO_3$
Smithsonite	$ZnCO_3$
Rodocrosite	$MnCO_3$
Grupo da dolomite (hexagonal)	
Ankerite	$CaFe(CO_3)_2$
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
Grupo da aragonite (ortorrômbico)	
Aragonite	$CaCO_3$
Cerussite	$PbCO_3$
Strontianite	$SrCO_3$
Witherite	$BaCO_3$
Carbonatos hidratados (monoclínico)	
Azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
Malaquite	$Cu_2CO_3(OH)_2$

O sistema cristalográfico hexagonal relaciona carbonatos que apresentam diferentes composições químicas, mas têm a mesma estrutura cristalina (isomorfos). São semelhantes em bastantes

características físicas e formam uma solução sólida entre eles, podendo realizar substituições parciais ou totais entre si. Todos os membros do grupo da calcite cristalizam no sistema hexagonal e têm clivagem romboédrica perfeita. Carbonatos com cátions de raio iónico superior ao ião Ca^{2+} formam-se com a estrutura ortorrômbica da aragonite, este facto é explicado pelo tamanho do ião Ca^{2+} estar perto do limite suportado pelos carbonatos com número de coordenação seis, existindo preferência pela estrutura ortorrômbica, com número de coordenação nove (Reeder, 1983). No entanto, alguns carbonatos como a witherite e a estroncianite, invertem a sua estrutura para romboédrica quando sujeitas a elevadas temperaturas.

O grupo CO_3^{2-} é a unidade química fundamental nos carbonatos, apesar de não ser um grupo exclusivo destes. A configuração básica deste grupo assemelha-se a um triângulo equilátero, no qual os átomos de oxigénio ocupam os vértices e o átomo de carbono ocupa o centro (Reeder, 1983). O comprimento das ligações covalentes C-O em calcite, magnesite, siderite, rodocrosite e smithsonite admite uma variação máxima de 0,005 Å em cada uma destas estruturas (Effenberger *et al*, 1981). No caso dos carbonatos que apresentam grupos CO_3^{2-} separados por camadas com diferentes cátions verifica-se um desvio do átomo de carbono, como é o caso da dolomite. Reeder e Wenk (1983) demonstraram que a magnitude do desvio diminui à medida que a desordem dos cátions aumenta.

3.1. Calcite

A calcite pode ocorrer em qualquer tipo de rocha, apesar de ter maior expressão no contexto sedimentar. A formação de calcite hidrotermal está relacionada com o transporte do CO_2 num sistema governado por processos de ebulição, diluição e condensação (Simmons e Christenson, 1994).

Este mineral tem grupo espacial $R\bar{3}c$ e é constituído por carbono, cálcio e oxigénio, sendo expresso pela fórmula química CaCO_3 . Cristaliza no sistema hexagonal e a sua estrutura tem duas moléculas por célula unitária. Este mineral apresenta clivagem romboédrica, ou seja, 3 direções de clivagem perfeitas (10 $\bar{1}1$), (01 $\bar{1}1$) e ($\bar{1}101$), tal como a dolomite e siderite. O seu peso molecular é de 100,09 g tendo os seus constituintes a distribuição apresentada na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 - Composição teórica ideal da calcite, com percentagem dos seus elementos e compostos (consultado na base de dados online do site: www.mindat.org).

Elemento	Percentagem (%)	Composto	Percentagem (%)
Cálcio	40,04	Óxido de cálcio (CaO)	56,03
Carbono	12,00	Dióxido de carbono (CO ₂)	43,97
Oxigénio	47,96		

Segundo Reeder (1983) a estrutura da calcite é definida por camadas alternadas de átomos de Ca e grupos CO_3 (Figura 3.1), os últimos com orientações inversas em camadas sucessivas. Dada uma camada com átomos de oxigénio dispostos de forma hexagonal, os átomos de carbono são introduzidos de forma a que cada oxigénio esteja coordenado apenas com um carbono, resultando numa distribuição hexagonal do carbono na camada. Os átomos de Ca preenchem espaços intersticiais octaédricos entre as camadas de oxigénio, evitando a coordenação com dois oxigénios do mesmo grupo CO_3 . Os átomos de C em camadas sucessivas de CO_3 encontram-se distribuídos de forma a garantir que não há problemas de sobreposição, com os átomos de Ca ou C no catião adjacente ou camada CO_3 , garantindo que o Ca está coordenado a seis oxigénios, cada um pertencente a diferentes grupos CO_3 . A translação da unidade ao longo da direção de empilhamento é o equivalente à altura de seis grupos CO_3 .

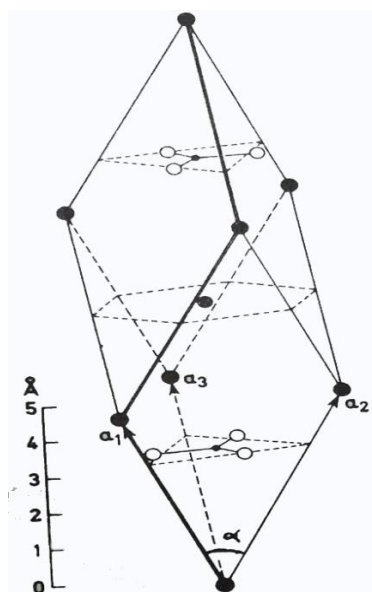


Figura 3.1 - Ilustração esquemática da célula unitária da calcite contendo dois grupos CO_3 . O ângulo α é aproximadamente 46° , os pontos preenchidos são posições de Ca (Reeder, 1983).

3.2. Dolomite

A dolomite é um carbonato de cálcio e magnésio, cristaliza no sistema hexagonal e forma cristais romboédricos. É mais dura (3,5 a 4 na escala de Mohs), mais densa e mais resistente a ataques ácidos que a calcite. Possui brilho vítreo e encontra-se normalmente associada a calcite, barite, fluorite, quartzo, sulfatos e por vezes a ouro. A sua fórmula química é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e tem um peso molecular de 184,4 g. Na Tabela 3.3 encontram-se as percentagens de elementos/compostos na composição ideal da dolomite:

Tabela 3.3 - Composição teórica ideal da dolomite, com percentagem dos seus elementos e compostos (consultado na base de dados online do site: www.mindat.org).

Elemento	Percentagem (%)	Composto	Percentagem (%)
Cálcio (Ca)	21,73	Óxido de Cálcio (CaO)	30,41
Magnésio (Mg)	21,86	Óxido de Magnésio (MgO)	21,86
Carbono (C)	13,03	Dióxido de Carbono (CO_2)	47,73

O grupo espacial da dolomite é o $R\bar{3}$, ao contrário da calcite ($R\bar{3}c$) por perda do plano c. Segundo Reeder (1983) o que leva à inexistência do plano c é a alternância de catiões de Ca e Mg, no entanto o comprimento das ligações C-O é inalterado comparando com os carbonatos com a estrutura da calcite. Este grupo de carbonatos é também caracterizado por um ligeiro desvio do átomo de C do plano dos três átomos de oxigénio. O comprimento da ligação Ca-O numa dolomite ideal é inferior à de uma calcite, tal como a ligação Mg-O, comparativamente à magnesite, o volume dos poliedros tende a acompanhar o comprimento das ligações catiónicas, como tal, o volume ocupado pelo octaedro CaO_6 é superior ao da calcite e o de MgO_6 é inferior ao da magnesite.

O catião Fe^{+2} é conhecido como substituto do Mg^{2+} em soluções sólidas, tal como ocorre entre a dolomite e a anquerite, as variações em conteúdo de Fe e Mg nestes minerais tem uma forte correlação, ao contrário do que acontece com o Ca. Raramente se observa, deficiências em conteúdos de CaCO_3 na solução sólida $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ou seja, substituição de Mg por Ca (Reeder, 1983).

A distorção hexagonal excessiva do octaedro catiónico pode ser o responsável pela instabilidade do composto $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ e da solubilidade limitada deste componente na dolomite (Rosenberg and Foit, 1979).

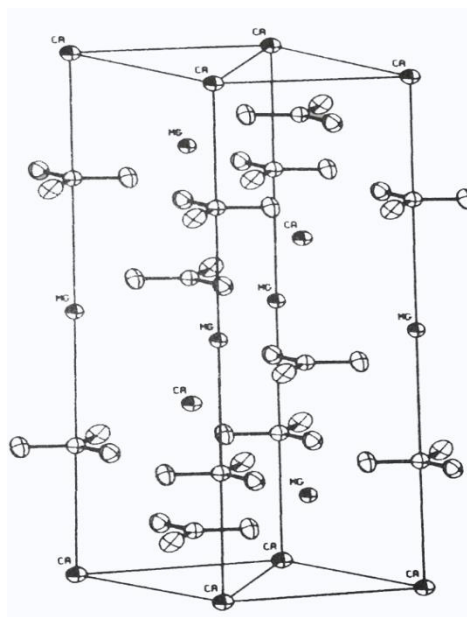


Figura 3.2 - Projeção da célula unitária hexagonal da dolomite (Reeder, 1983).

3.3. Siderite

A siderite é um carbonato de ferro que pertence ao sistema cristalográfico hexagonal. A dureza da siderite é de 3,75 a 4,25 na escala de Mohs, tem um brilho vítreo e uma densidade de $3,96 \text{ g/cm}^3$. Este carbonato ocorre em algumas formações de ferro bandadas de idade pré-câmblica (Klein, 2005) e em veios hidrotermais associados a sulfuretos de ferro (Hazen *et al.*, 2013).

A sua fórmula química ideal é $\text{Fe}^{2+}(\text{CO}_3)$, mas pode incorporar diferentes elementos (Fe, Mg, Ca, Mn, Zn, Co) na sua estrutura. O seu peso molecular é de 115,86 g, e a percentagem de elementos/compostos na sua composição ideal (Tabela 3.4) é a seguinte:

Tabela 3.4 - Composição teórica ideal da siderite, com percentagem dos seus elementos e compostos, (consultado na base de dados online do site: www.mindat.org).

Elemento	Percentagem (%)	Composto	Percentagem (%)
Ferro (Fe)	48,20	Óxido de Ferro (FeO)	62,01
Carbono (C)	10,37	Dióxido de Carbono (CO ₂)	37,99
Oxigénio (O)	41,43		

Dentro dos carbonatos do grupo da calcite, a siderite corresponde ao membro ferroso. Este carbonato apresenta estrutura na qual os grupos CO_3 formam planos perpendiculares ao plano c com o Fe a ocupar os espaços intersticiais octaédricos entre os planos, não existindo ligações paralelas ao eixo c (Lavina *et al.*, 2010).

Quando o manganês está presente em quantidades apreciáveis na estrutura da siderite, esta é denominada por manganosiderite. Este fenómeno ocorre devido a substituições iónicas nas quais o manganês substitui o ferro; esta substituição também se dá com o magnésio, formando uma solução sólida entre o ferro e o magnésio, na qual os extremos são respetivamente siderite e magnesite.

Segundo Hazen *et al.* (2013), a siderite forma uma solução sólida completa com a magnesite e com a smithsonite em depósitos hidrotermais de chumbo-zinco. Segundo o mesmo autor a siderite só é estável em condições de fugacidade de oxigénio relativamente baixas, sendo metaestável em ambientes

oxidantes, decompondo-se tipicamente numa variedade de óxidos/hidróxidos de ferro, *e.g.* goethite, e fases hidratadas de ferro [FeO(OH)·nH₂O].

A solubilidade da siderite é muito menor do que a da calcite e dolomite, e é facilmente alterada para óxidos de ferro. A substituição de siderite por goethite é frequente. Também é comum a existência de pseudomorfoses de limonite.

4. Isótopos estáveis

Isótopos são átomos de um mesmo elemento que possuem o mesmo número de prótons e elétrons mas um número diferente de neutrões, e portanto têm o mesmo número atômico, mas um número de massa diferente. Moléculas do mesmo composto que apresentam composições isotópicas diferentes possuem propriedades químicas e físicas ligeiramente diferentes e consequentemente passíveis de fracionar (Allegre, 2009).

No âmbito do presente trabalho, os elementos de interesse são o carbono e o oxigénio, pois tal como foi referido o trabalho é focado no estudo de carbonatos. O oxigénio apresenta três isótopos estáveis, ¹⁶O, ¹⁷O, e ¹⁸O. O carbono apresenta três isótopos naturais ¹²C, ¹³C, e ¹⁴C, sendo os dois primeiros estáveis e o terceiro radioativo. As abundâncias relativas dos isótopos estáveis são apresentadas na Tabela 4.1, sendo o ¹⁶O e o ¹²C os mais abundantes.

Tabela 4.1 - Abundâncias Relativas dos isótopos estáveis de Oxigénio e Carbono (Pure and Applied Chemistry, IUPAC).

	Isótopos de oxigénio			Isótopos de carbono	
Isótopos Naturais	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O	¹² C	¹³ C
Abundância (%)	99,757	0,038	0,205	98,93	1,07

4.1. Fracionamento isotópico

O fracionamento isotópico, enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo relativamente a outro, também designado por outros autores por discriminação isotópica, é definido como a variação nas razões das abundâncias dos isótopos, originado por processos físicos, químicos e biológicos (Biegeleisen, 1965). Esta variabilidade natural das abundâncias isotópicas é consequência das diferenças físicas e químicas do isótopo mais leve relativamente ao isótopo mais pesado, para um dado elemento.

Segundo Urey (1947), as diferenças nas propriedades físicas e químicas dos compostos isotópicos são causadas pelas diferenças de massa do núcleo atômico, a partir das quais, as principais consequências são:

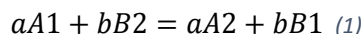
- As moléculas contendo o isótopo mais pesado movem-se mais lentamente, sendo a sua velocidade de difusão mais baixa, e consequentemente têm uma frequência de colisão com outras moléculas mais baixa.
- Em geral as moléculas contendo isótopos mais pesados têm maiores energias de ligação. Desta forma, as reações químicas que envolvem as espécies isotópicas leves reagem mais rapidamente que as espécies isotópicas mais pesadas.

Num equilíbrio isotópico entre dois compostos químicos o isótopo mais pesado está geralmente concentrado no composto com maior peso molecular. No que respeita ao fracionamento isotópico químico, este pode ocorrer de duas formas diferentes: em equilíbrio ou por efeitos cinéticos.

4.1.1. Fracionamento isotópico de equilíbrio

Este tipo de fracionamento consiste na separação e posterior redistribuição dos isótopos de um mesmo elemento por duas ou mais substâncias que se encontram em equilíbrio químico. O fracionamento isotópico de equilíbrio resulta da diferença entre as forças de ligação das diferentes espécies isotópicas de um elemento (Sharp, 2017). Estas trocas isotópicas ocorrem em processos físicos

e químicos. As reações de “troca” isotópica são um caso específico do equilíbrio químico geral e podem ser descritas a partir da Equação 1 (Hoefs, 2009):



“Trocas” onde A e B são moléculas com um elemento comum e os índices ,1 e 2, representam o isótopo leve e o pesado, respectivamente. Para esta reação a constante de equilíbrio é expressa por (Equação 2):

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b} \quad (2)$$

Nos processos em que ocorre efeito isotópico termodinâmico o composto formado está mais enriquecido em isótopos pesados, ou seja, em elementos que formam uma ligação química mais forte (Bigeleisen, 1965).

4.1.2. Fracionamento isotópico cinético

O fracionamento isotópico cinético está associado a processos incompletos e unidirecionais, como a evaporação, reações de dissociação ou reações biológicas (Hoefs, 2009).

Os efeitos isotópicos cinéticos em reações químicas, ocorrem quando as velocidades de reação para compostos que contêm isótopos leves ou pesados são diferentes, o que acontece na maioria dos casos, pelo que ocorre fracionamento (Zeebe, 2007).

Existem duas causas possíveis para a ocorrência deste tipo de fracionamento isotópico, a primeira é devida às moléculas que possuem isótopos mais leves serem mais rápidas do que as que contêm os isótopos mais pesados, a segunda, deriva de as ligações químicas serem mais fortes nos átomos mais pesados em relação aos mais leves.

Os isótopos mais leves formam ligações mais fracas nas moléculas que constituem, sendo quebradas mais facilmente e, conseqüentemente, permitem que a reação ocorra mais depressa. Desta forma, nas reações que são reguladas pela cinética, os isótopos mais leves estão concentrados nos produtos.

Com temperaturas elevadas, a constante de equilíbrio para a “troca” isotópica tende para um ($K = 1$), pois quando as moléculas têm energias cinéticas muito elevadas as pequenas diferenças de massa entre elas são menos importantes (White, 2015).

4.2. Fator de fracionamento (α) e Δ

Um parâmetro importante na geoquímica de isótopos estáveis é o fator de fracionamento, α . Que é definido como:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (3)$$

Onde R_A e R_B são as razões isotópicas nas duas fases A e B. Por exemplo, o oxigênio presente nas moléculas de CO_2 e H_2O que provém da partição do oxigênio da molécula de $CaCO_3$ (calcite), ao qual está associado um fator de fracionamento α . O fator de fracionamento entre duas fases é apenas dependente da temperatura, pois verifica-se a existência de uma relação entre α e $\delta^{18}O$. Desta forma a composição isotópica do CO_2 (Equação 4) é dependente da temperatura.

$$\alpha_{CO_2(carbonato)} = \frac{(\delta^{18}O_{CO_2} + 1000)}{(\delta^{18}O_{carbonato} + 1000)}$$

Os fatores de fracionamento isotópico para reações de troca isotópicas são ligeiramente dependentes da pressão, pois a substituição isotópica provoca mudanças no volume molar de sólidos e líquidos (Hoefs, 2009). Tal como mencionado anteriormente, o ião carbonato CO_3^{2-} pode formar arranjos com cátions divalentes para formar minerais, sendo as formas mais comuns calcite e aragonite. Existe um valor de fracionamento isotópico associado à geração destas fases minerais, o qual depende da temperatura. Por outro lado, a disponibilidade dos compostos (complexos) necessários para gerar as fases cristalinas depende do pH, o que condiciona a abundância relativa dos compostos. A Figura 4.1 ilustra a variação no fracionamento isotópico do carbono entre o $CO_{2(g)}$ e vários minerais e complexos aquosos.

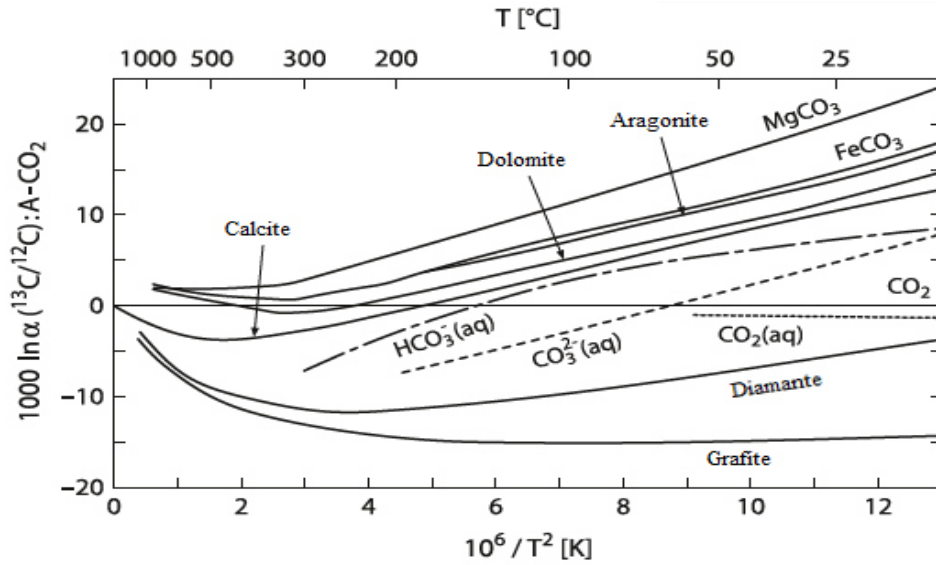


Figura 4.1 - Fracionamento dos isótopos de carbono em função da temperatura entre vários materiais geológicos e CO_2 (Adaptado de Chacko, 2001).

Também é comum utilizar a diferença entre as composições isotópicas de dois compostos, Δ , como $\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$, em que, de uma forma muito aproximada, $\Delta \approx 1000 \ln(\alpha_{A-B})$ (Sharp, 2017).

4.3. Notação δ

As razões isotópicas de elementos estáveis como o oxigénio, hidrogénio, carbono, azoto e enxofre são expressas na notação delta (δ) e em per mil (‰), (IUPAC, Equação 5).

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{padr\tilde{a}o}} - 1 \right) * 10^3 \quad (5)$$

Em que R_A é a razão isotópica da amostra e $R_{padr\tilde{a}o}$ a razão isotópica do padrão. Um valor positivo de δ significa que a amostra contém maior quantidade do isótopo mais pesado que o padrão, caso δ seja negativo, será o inverso (Groot, 2009), a amostra será enriquecida no isótopo mais leve relativamente ao padrão. Dado que os valores das razões isotópicas são muito pequenos, estes são expressos em per mil.

4.4. Isótopos de carbono e oxigênio

O carbono ocorre numa vasta variedade de compostos na Terra, desde compostos orgânicos na biosfera a compostos inorgânicos oxidados na litosfera, como o dióxido de carbono (CO₂).

Os isótopos de carbono têm variações naturais superiores a 120 ‰, excluindo materiais extraterrestres, tendo sido reportados valores de $\delta^{13}\text{C}$ superiores a +20 ‰ para carbonatos pesados, e inferiores a -100 ‰ para metano leve (Hoefs, 2009). Na Figura 4.2 pode ser observada a variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos reservatórios mais importantes de carbono.

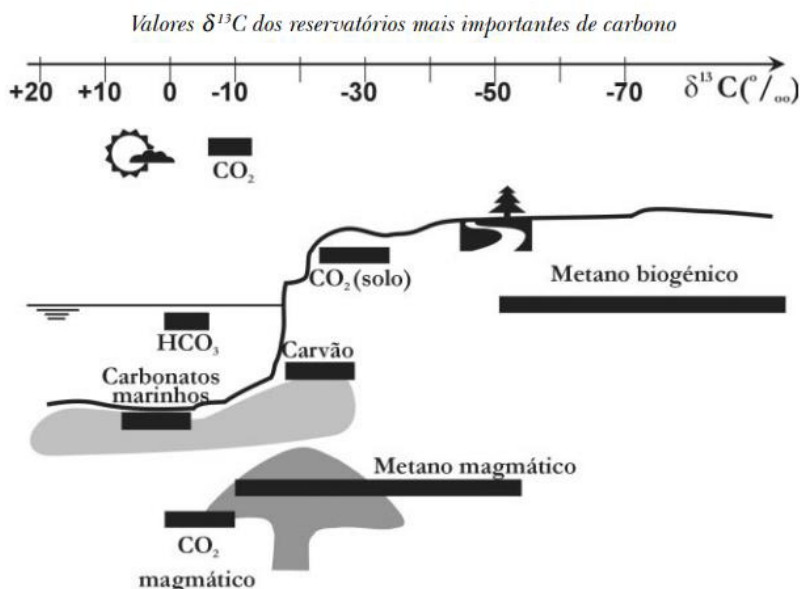


Figura 4.2 – Variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos reservatórios mais importantes de carbono. (Adaptado de Birkle (2001) por Marques *et al.* (2007)).

O oxigênio é o elemento químico mais abundante na Terra. Normalmente são estudadas as variações expressas pela razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, em notação δ e assumindo a água do mar como valor de referência ($\delta = 0$ ‰) (Allegre, 2009).

É sabido que os valores das razões isotópicas, δ , de vários compostos naturais, por exemplo, minerais e água, para um dado elemento são características da sua natureza química e origem geoquímica (Figura 4.3), independentemente das suas idades ou das suas origens geográficas. Por exemplo, as rochas ígneas apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre +5 a +13 ‰, enquanto que outras rochas, como os calcários, têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ superiores, que variam entre +7 ‰ a +34 ‰, podendo estar ainda mais enriquecidas em $\delta^{18}\text{O}$ relativamente à água do mar do que o tipo de rochas anterior (Allegre, 2009).

As análises das razões isotópicas de oxigênio podem ser uma ferramenta muito útil no estudo das interações água/rocha. O efeito geoquímico desta interação é uma mudança dos valores iniciais das razões isotópicas de oxigênio da rocha e/ou da água, dado que as suas composições não estão em equilíbrio. A primeira tentativa de cálculo deste efeito foi realizada por Taylor (1974), utilizando a Equação 6.

$$W/R = \frac{\delta_{rocha_f} - \delta_{rocha_i}}{\delta_{H_2O} - \delta_{rocha_f} - \Delta}, \text{ no qual } \Delta = \delta_{rocha_f} - \delta_{H_2O} \quad (6)$$

Em que δ_{rocha_f} , δ_{rocha_i} e δ_{H_2O} correspondem aos valores $\delta^{18}\text{O}$ da rocha final, da rocha inicial e da água, respetivamente. A equação requer que se saiba qual o valor inicial (i) e final (f) de $\delta^{18}\text{O}$ da rocha, e descreve a interação de um volume finito de rocha com um fluido. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ para a rocha podem ser obtidos através de análises de espectrometria de massa de razões isotópicas, realizando

análises em rochas inalteradas e alteradas, para a obtenção dos valores de δ_{rocha_i} e δ_{rocha_f} , respetivamente.

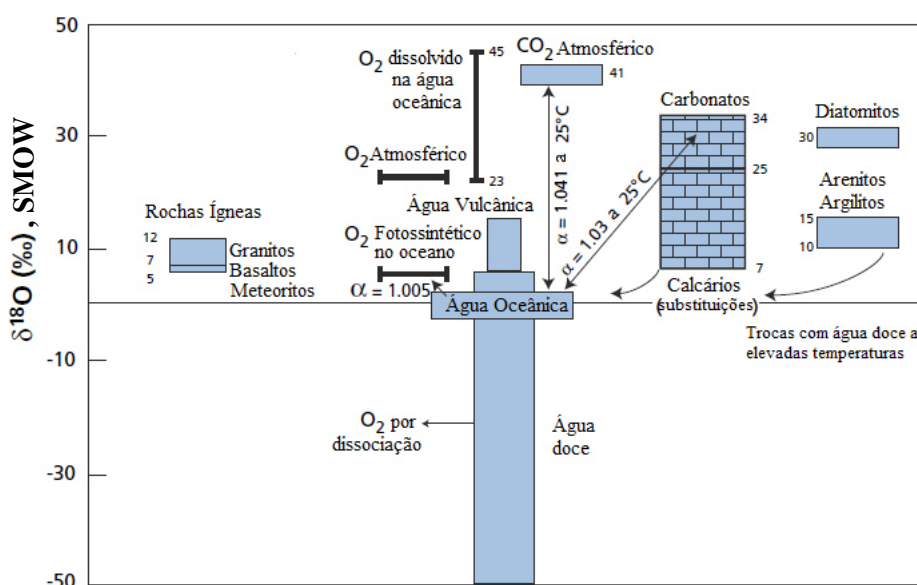


Figura 4.3 – Distribuição das composições isotópicas de oxigênio nos principais reservatórios terrestres, expressa em $\delta^{18}\text{O}$. Os valores estão expressos relativamente à escala SMOW (Adaptado de Craig e Boato (1955), por Allegre (2009)).

4.5. Espectrometria de massa de razões isotópicas (IRMS)

A espectrometria de massa de razões isotópicas, usualmente denominada por Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS), assenta no princípio de que, quando um ião de carga x é acelerado por um campo elétrico e sujeito a um campo magnético uniforme, este é forçado a mover-se numa órbita circular. Assim, para diferentes massas haverão diferentes trajetórias e os iões são separados pelo campo magnético de acordo com a sua razão massa/carga (m/z). Os iões com massas diferentes vão separar-se e dirigir-se para coletores diferentes, sendo possível quantificar as razões isotópicas entre diferentes massas.

No IRMS, a ionização é induzida eletronicamente. Após a emissão de um feixe de eletrões (através do filamento), a amostra colide ou aproxima-se o suficiente de um eletrão, alterando a carga das moléculas, para iões positivos de carga $+1$.

Para medir a razão isotópica de diferentes isótopos é necessário ter em conta a existência de isotopólogos, ou seja, moléculas que diferem apenas na sua composição isotópica, mas têm a mesma massa (Tabela 4.2). Neste trabalho serão usadas as massas 44, 45 e 46 do CO_2 , e as razões isotópicas utilizadas são expressas por $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$, $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$.

Tabela 4.2 - Abundância relativa dos isotopólogos de CO_2 com massas 44, 45 e 46. As espécies de interesse encontram-se assinaladas pelos rectângulos a cheio (Adaptado de Eiler, 2007).

Massa	Isotopólogo	Abundância Relativa (%)
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	98,4 ‰
45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	1,11 ‰
	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	748 ppm
46	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0,40
	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	8,4 ppm
	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0,142 ppm

4.5.1. Equipamento para análises de razões isotópicas

Um espectrómetro de massa (Figura 4.4) é constituído por três partes principais: a fonte (onde ocorre ionização, a formação do feixe e a aceleração), o analisador (responsável pela deflexão magnética) e o coletor (detecção das diferentes massas isotópicas).

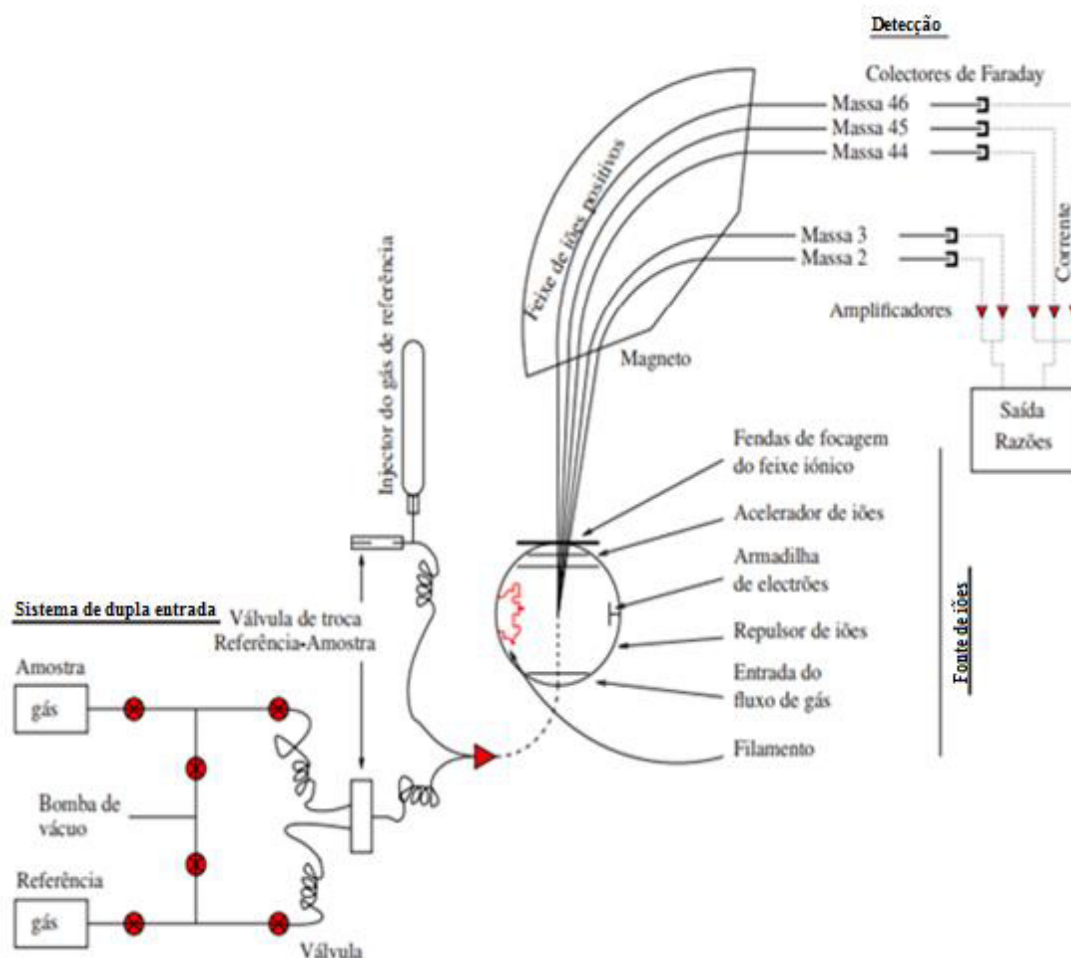


Figura 4.4 - Representação esquemática de um equipamento de dupla entrada (“Dual Inlet”), (adaptado de Clark (1997) por Janeiro (2008)).

As amostras a analisar por espectrometria de massa de razões isotópicas são introduzidas através de um sistema de introdução na fonte de ionização, onde são ionizadas via ionização electrónica, e aceleradas a vários kV. Seguidamente são separadas por um campo magnético e detectadas por “Faraday cups”. Depois de todo o processo de ionização e aceleração as amostras são separadas através de um campo magnético, por diferenças de massa, e direccionadas para um multi-coletor (permitindo analisar simultaneamente as razões isotópicas de massa 44, 45, 46 e aumentando a precisão de dados). Aqui, é emitido um sinal elétrico, proporcional às medições, que é digitalizado e processado por um software competente, para fácil leitura e interpretação.

4.6. Materiais de referência (MR)

Para que os valores das razões isotópicas, δ , obtidas pelos laboratórios em todo o mundo, possam ser comparáveis, estudaram-se MR internacionais, fornecidos pela IAEA (Internacional Atomic Energy Agency) e pelo NIST (National Institute of Standards and Technology). O zero da escala δ é definido por padrões primários para cada elemento contendo isótopos estáveis leves. No caso do carbono, o padrão primário é o Pee Dee Belemnite (PDB), carbonato atualmente não disponível,

substituído pelo Vienna-Peedee Belemnite (V-PDB). O padrão primário para o oxigénio é o SMOW (Standard Mean Ocean Water), também substituído pelo V-SMOW. Nos casos em que os padrões primários não estão disponíveis como o V-PDB, usam-se padrões secundários que foram previamente calibrados contra os padrões primários. Para os carbonatos o padrão secundário mais utilizado é o NBS 19 (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do padrão internacional NBS-19.

Padrão secundário	$\delta^{13}\text{C}$, VPDB	$\delta^{18}\text{O}$, VPDB
NBS 19	1.95 ‰	-2.2 ‰

5. Metodologias

De forma a cumprir os objetivos propostos neste trabalho, foi necessária a utilização de um conjunto de métodos analíticos para a caracterização dos diferentes conjuntos de amostras.

Todas as técnicas de preparação e análise das amostras foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa com a exceção da técnica de DRX que foi realizada nos Laboratórios de Engenharia Geológica e de Minas do Instituto Superior Técnico e na Universidade de Évora.

5.1. Amostragem e análise macroscópica

Foi utilizada uma coleção de tarolos de sondagem e taliscas do depósito de Miguel Vacas, que foram anteriormente estudados por Fernandes (2012) e que estão ao cuidado do Departamento de Geologia da Universidade de Lisboa.

Foi efetuado o registo fotográfico integral (máquina fotográfica Olympus E-620) e a descrição macroscópica das amostras. Com base no conjunto de observações realizadas, foram identificadas diferentes gerações mineralógicas e texturais em cada um dos domínios do depósito, resultando na descrição microscópica de lâminas delgadas polidas (LPD) (Anexo I). As restantes amostras provenientes de vários contextos geológicos diferentes que foram analisadas encontram-se descritas no Anexo II.

Para além das amostras previamente referidas, foram estudadas amostras de carbonatos (calcite, dolomite, siderite e magnesite) de vários depósitos minerais (Figura 5.1). A amostra de dolomite proveniente de Marrocos (DOLM) foi adquirida comercialmente. Estas amostras foram estudadas com o intuito de serem desenvolvidas como “padrões internos”.

5.2. Análise petrográfica

A partir das taliscas produzidas, as quais apresentavam características mineralógicas representativas foram descritas microscopicamente 41 lâminas delgadas polidas, das quais, 27 foram previamente realizadas no trabalho de Fernandes (2012) e 14 preparadas realizadas no âmbito desta dissertação (Anexo I).



Figura 5.1 - Amostras de vários carbonatos (calcite, dolomite, siderite e magnesite) estudados. A – Amostra de calcite da mina de Cala, B – Amostra de calcite da mina de Neves Corvo, C – Amostra de siderite da mina da Panasqueira, D – Amostra de magnesite proveniente da Macedónia, E – Amostra de dolomite da mina de Neves Corvo, F – Amostra de dolomite proveniente de Marrocos.

5.3. Difração de raios-X

A difração de raios-X baseia-se na utilização de raios-X de modo a obter informação acerca da estrutura de materiais cristalinos, de forma a identificar as fases minerais presentes. Esta técnica foi realizada nos Laboratórios de Engenharia Geológica e de Minas do Instituto Superior Técnico, tendo como objetivo a confirmação das fases minerais existentes nos pós a serem utilizadas nas análises isotópicas de carbono e oxigénio.

Após preparação das amostras em pó, estas foram analisadas no difractómetro de raios-X Panalytical X'PERT PRO, colocadas sobre um disco de Si e com as condições de 40 kV e 35 mA, para voltagem e corrente, respetivamente. Foi usada como fonte de radiação uma ampola de Cu K α ($\lambda=1,54$ Å) e o varrimento efetuado entre os 5 e os 80°, com passos de 0,033° e uma duração de 80 segundos (Anexo III).

5.4. Ensaio de perda por queima (LOI)

O ensaio de perda por queima (Loss on Ignition) é um método simples para determinar o conteúdo em cinzas e consequentemente, a quantidade de matéria orgânica presente numa amostra (Matthiessen *et al.*, 2005).

Para a realização deste ensaio foram utilizadas amostras provenientes de Valverde e da pedreira de Casal Farto. As amostras foram extraídas recorrendo ao uso de um alicate, moídas num almofariz de ágata até apresentarem uma granularidade muito fina, semelhante a “pó de talco” e colocadas a secar numa estufa a 100°C (até peso constante para remoção da humidade). Após secas, pesou-se cerca de 1 g para cadinhos de porcelana e colocados em mufla, à temperatura de 500°C durante 2 horas. As amostras foram analisadas em duplicado.

Neste ensaio procedeu-se ao aquecimento das amostras em mufla à temperatura de 500°C. Neste ensaio a matéria orgânica sofre combustão formando apenas CO₂ (g) e H₂O. A percentagem de matéria orgânica presente é calculada usando a seguinte expressão (Heiri *et al.*, 2001):

$$LOI_{500} = ((DW_{100} - DW_{500})/DW_{100}) \quad (7)$$

No qual DW₁₀₀ representa o peso da amostra seca antes da combustão e DW₅₀₀ o peso da amostra seca após o ensaio de queima a 500°C (sendo ambas representadas em gramas).

5.5. Microsonda eletrónica

De modo a obter informação detalhada da mineralogia presente nas amostras, recorreu-se ao uso da microsonda eletrónica, Jeol JXA-8200 WD/ED Combined Microanalyzer do Laboratório de Micro-análise da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

A técnica de micro-análise por feixe de eletrões (EPMA) é realizada através do bombardeamento de eletrões sob a forma de um feixe, gerando dispersão elástica e não elástica produzindo raios-X, que são medidos pela sua intensidade para determinado elemento, e depois comparadas com a intensidade emitida por um padrão de composição conhecida.

Foi realizada a separação mineral dos grãos de cada uma das mesmas, recorrendo ao uso de pinça e alicate, organizando os grãos de cada amostra em fileiras sob a forma de uma montagem polida. Após a preparação, foi aplicado um revestimento de carbono, ficando a montagem pronta a analisar.

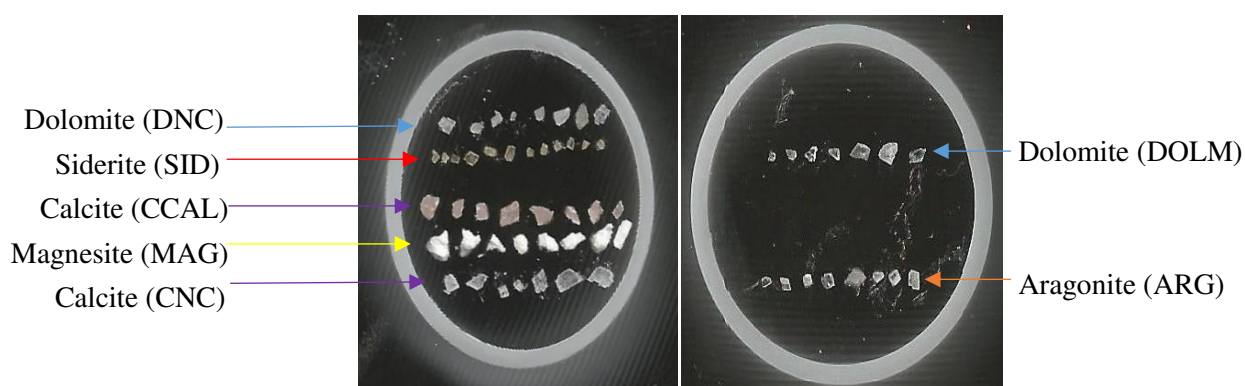


Figura 5.2 - Montagens de grãos de diferentes amostras carbonatadas para análise por EMPA.

Foram realizadas análises químicas pontuais (quantitativas) dos elementos Ca, C, La, Sr, Ba, Na, Ce, Fe, Ti, Mg, Mn e Zn em cada um dos carbonatos, sendo cada um dos grãos analisados em quatro pontos diferentes. As condições utilizadas nas análises foram de 15 KV de potencial de aceleração, 12

µm de diâmetro, 25 nA de corrente de emissão (com a exceção das calcites, em que a corrente de emissão utilizada foi de 3 nA), e tempos de contagem de 20 segundos por ponto.

5.6. Análises isotópicas de carbono e oxigênio em carbonatos

Os próximos pontos apresentam todos os passos utilizados nas amostras carbonatadas, de calcite e dolomite, até à obtenção dos valores das razões isotópicas, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. As razões isotópicas vão ser obtidas através da leitura no IRMS do CO_2 libertado da reação do carbonato com o ácido fosfórico (Equação 8).



No entanto, as leituras das razões isotópicas do C e O presente nos carbonatos tem de ter em conta o fato de o carbono ser lido na sua totalidade ao contrário do oxigênio, que para além de se encontrar no CO_2 também está no H_2O formado a partir da reação. Segundo Sharma *et al.* (2002) e Kim *et al.* (2007) a reação entre o ácido fosfórico e o carbonato liberta 2/3 do oxigênio presente no carbonato sob a forma de dióxido de carbono, ocorrendo fracionamento isotópico entre o dióxido de carbono e o fosfato bicálcico resultante, no qual a 25°C o CO_2 libertado é cerca de 10 ‰ mais pesado do que o do carbonato original. Esta discrepância varia conforme a mineralogia do carbonato e a temperatura da reação, indicando que α é dependente não só da temperatura, mas também da composição do carbonato.

Para se obter o valor correto tem de ser aplicada uma correção, utilizando o fator de fracionamento entre a fase carbonatada e o CO_2 . Os fatores de fracionamento utilizados (Tabela 5.1) foram os seguintes:

Tabela 5.1 - Fatores de fracionamento utilizados na realização das análises isotópicas.

Mineral	Fator de fracionamento (25°C)	Autor
Calcite	$\alpha_{\text{calcite}-\text{CO}_2} = 1,01025$	Sharma e Clayton, 1965
Dolomite	$\alpha_{\text{dolomite}-\text{CO}_2} = 1,01109$	Rosenbaum e Sheppard, 1986

5.6.1. Procedimento de lavagem de material

A preparação das amostras passa por várias etapas e inicia-se com a lavagem de “vials” de vidro, da marca LABCO, à torneira, para remover possíveis restos de ácido fosfórico gelatinizado, proveniente de uma utilização prévia. De seguida, os “vials” são fervidos em 4 banhos num copo de pirex, sendo os dois primeiros com água bi-destilada, durante 30 minutos e os seguintes em água ultrapura onde o primeiro banho tem a duração de 30 minutos e o segundo de uma hora. Finalmente estes são colocados na estufa à temperatura de 70°C. Periodicamente os “vials” são lavados com uma solução de ácido nítrico (HNO_3) a 5 %.

5.6.2. Procedimento de pesagem de amostras

Todas as amostras e padrões de carbonatos para análise por IRMS, foram pesadas para os “vials” previamente lavados e secos, recorrendo a uma balança analítica da marca Sartorius, modelo M2P (Max = 2 g). Pesou-se cerca de 50 µg das amostras de calcite e cerca de 70 µg das amostras de dolomite.

5.6.3. Preparação de ácido fosfórico

Na análise das razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ dos carbonatos, é necessário que o ácido fosfórico utilizado nas reações esteja isento de qualquer água, pois isso afetaria os valores de $\delta^{18}\text{O}$. Assim, a remoção da água presente no ácido fosfórico (muito higroscópico), é feita utilizando uma linha de vácuo, o ácido fosfórico cristalino sólido (marca Aldrich, $\geq 99,999\%$, ref^a 466123) é colocado em banho-maria a cerca de 80°C, com agitação, num sistema fechado em vácuo, durante aproximadamente seis horas

para que seja extraída toda a água, a qual fica retida em duas armadilhas de azoto líquido. No fim deste processo o ácido encontra-se a cerca de 101 a 104 % e é guardado num exsiccador.

5.6.4. Verificação da operacionalidade do IRMS

Antes de iniciar uma sequência de amostras é necessário fazer diariamente um teste à estabilidade e linearidade, de modo a verificar o estado de operacionalidade do espectrómetro de massa. Estes testes vão permitir encontrar as condições dos parâmetros da fonte (tunning) que produzem melhor estabilidade, linearidade e otimizar a sensibilidade do IMRS. Estes valores podem variar diariamente.

Os parâmetros da fonte que podem ser otimizados são:

- Voltagem de aceleração
- Voltagem de extração
- Potencial “half plate”
- Potencial Z “plate”
- Corrente da trap (μA)
- EVolts
- Potencial do ion repeller
- Corrente do magnete

O processo de obtenção das condições ótimas dos parâmetros da fonte pode ser bastante moroso. O que se pretende é obter a precisão desejada ($\leq 0,1 \%$) nos testes de estabilidade e linearidade.

Os testes de estabilidade e linearidade são realizados através da injeção direta de pulsos de gás de verificação do CO_2 no espectrómetro de massa. No caso do teste de linearidade, é cortado este fornecimento e a intensidade do CO_2 vai decrescendo até o final do teste. Se a precisão obtida nos testes estiver dentro das especificações do espectrómetro pode-se então avançar para a análise de uma sequência de amostras e padrões.

5.6.5. Determinação das razões isotópicas do C e O

A determinação das razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de calcite e de dolomite foram efetuadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do departamento de Geologia da Universidade de Ciências da Faculdade de Lisboa. O equipamento utilizado inclui um sistema automático de reação (Multiprep) acoplado ao IRMS com um sistema de introdução da amostra no espectrómetro de massa em modo de dupla entrada (Dual-inlet).

O tempo de reação do carbonato com o ácido fosfórico (*e.g.* Equação 8) é de 20 minutos para calcite e de 35 minutos para dolomite, tempo necessário para que a reação se complete. Durante esta reação, o CO_2 libertado passa numa serpentina arrefecida a -70°C para remoção da água formada durante a reação. À pressão interna da linha de extração, 10^{-3} bar, a água congela, mas o CO_2 não, expandindo-se até um coldinger (dedo frio) arrefecido a -180°C , onde é concentrado por congelação. Após terminar a reação, a linha é fechada a montante do coldfinger e aberta a jusante, descongelando-se o CO_2 , que é transferido e congelado num segundo coldfinger, também a -180°C , mais próximo do espectrómetro. O objectivo da utilização dos coldfingers é o de concentrar e transportar as quantidades ínfimas de CO_2 , que se formam durante a reacção, e eliminar possíveis impurezas, de modo a garantir que todo o CO_2 produzido na reação chega em quantidades mensuráveis e o mais puro possível ao Espectrómetro de Massa de Razões Isotópicas. Mais uma vez o CO_2 é descongelado e, finalmente, à temperatura ambiente entra no IRMS para análise da composição isotópica do carbono e do oxigénio.

Quando é efetuada a medição de isótopos, têm de ser consideradas possíveis interferências de massa, podendo existir a contribuição de outras espécies isotópicas que não as de interesse ($m/z = 45$ e

m/z= 46). Para corrigir estas interferências é necessário aplicar uma correção relativamente ao valor de ^{17}O no cálculo de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ que segundo Craig (1957) é dada por:

$$\delta^{13}\text{C} = 1,0676 \delta \frac{45}{44} - 0,0338 \delta^{18}\text{O} \quad (9)$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1,0010 \delta \frac{46}{45} - 0,0021 \delta^{13}\text{C} \quad (10)$$

Como referido anteriormente o valor do fator de fracionamento é dependente da temperatura. A temperatura escolhida para a reação dos carbonatos com o ácido fosfórico foi 70°C e não os 25°C “standard”. Desta forma, para além das correções anteriores também é necessário realizar uma correção à temperatura (Equação 10) de forma a chegar ao verdadeiro valor de δ .

$$\delta(\text{verdadeiro}) = \frac{\delta(\text{medido}) - 1000 * (E - 1)}{T \text{ ("standard")}} + K * (T(\text{reação}) - E) \quad (11)$$

Na qual, K corresponde à constante de equilíbrio e E ao fator de fracionamento. Todas as correções mencionadas anteriormente são aplicadas automaticamente pelos “softwares” dos equipamentos do IRMS.

Na tabela 5.2 apresentam-se os conjuntos de amostras em que foram realizadas análises isotópicas de carbono e oxigénio, organizados por fase mineral e local.

Tabela 5.2 – Conjuntos de amostras analisadas por IRMS-DI sujeitos a análises isotópicas de carbono e oxigénio, organizados por mineralogia e local.

Amostras de calcite		Amostras de dolomite	
Miguel Vacas	MV6-3 2G	Miguel Vacas	MV9-6
	MV6-3 1G		MV9-17
Bailundo	B12		MV10-3
	B1A		MV10-8
	B0		MV10-13
	B14		MV12-2
	B18		MV14-7
	B6		MV16-4
Valverde	VEL1-19		MV20-3
	VEL1-20		MV20-11
	VEL1-22	Panasqueira	PN CB2
	VEL1-25		PN CB1
	VEL1-21	Neves Corvo	DNC
	VEL1-29		DOLM
	VEL1-26	Marrocos	
	VEL1-27		
Casal Farto	C47		
	A15		
Cala	CCAL		
Neves Corvo	CNC		

6. Resultados

Os resultados estão organizados de forma a que cada subcapítulo corresponda a uma das metodologias utilizadas ao longo do presente trabalho.

6.1. Petrografia

O jazigo de Miguel Vacas corresponde a um sistema cuprífero filoniano afetado por processos de enriquecimento supergênico.

Este tipo de enriquecimento pode ser definido pela presença de três zonas distintas em profundidade (e.g. Robb, 2005), conforme o minério observado (Figura 6.1). Estas três zonas são denominadas por: Zona Eluvial, também chamada de Chapéu de Ferro, que corresponde à zona mais superficial do depósito e que se subdivide em Gossan e Zona de lixiviação. A Zona Iluvial, também conhecida por Zona de Enriquecimento Supergênico, correspondendo a uma zona intermédia, é subdividida pela barreira *redox* (nível freático) em supergênico oxidante e redutor. A Zona Hipogénica ou Protominério é a zona mais profunda na qual o minério é primário.

Os processos supergênicos de formação de minério estão relacionados essencialmente com a pedogénese, na zona eluvial superior, na qual vão ser lixiviados os elementos móveis e originar concentrações residuais de elementos imóveis, através de águas subterrâneas (e.g. Robb, 2005), que em Miguel Vacas serão alcalinas. Os processos de lixiviação podem ser responsáveis pelo enriquecimento de Cu *in situ* em muitos depósitos que ocorrem perto da superfície e, é produto da oxidação e hidrólise de sulfuretos nas regiões mais superficiais dos perfis de lixiviação (Robb, 2005). Desta forma ocorre um enriquecimento em Cu na zona iluvial, na qual os sulfuretos e os óxidos de Cu estão separados por uma barreira redox.

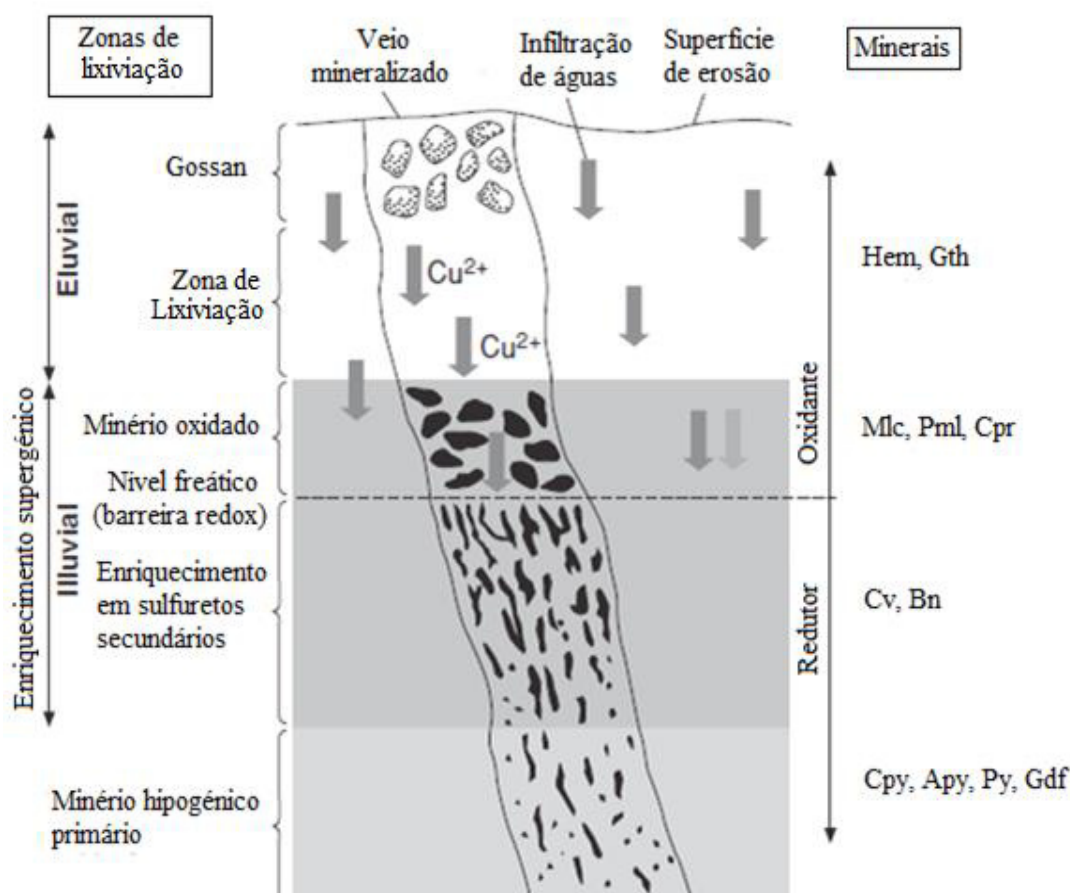


Figura 6.1 - Representação das várias zonas presentes em zonas de enriquecimento supergênico com minerais presentes em cada um dos horizontes, modificado de Robb (2005).

A análise petrográfica (Anexo I) foi realizada no conjunto de amostras da mina de Miguel Vacas, que se encontra presentemente ao cuidado do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. As amostras foram organizadas por sondagem, estando acompanhadas de uma listagem dos carbonatos presentes, e da zona a que cada amostra corresponde dentro do depósito filoneano (Anexo IV). Em Miguel Vacas ocorrem carbonatos secundários de Cu hidratados (malaquite \pm azurite) no correspondente à zona de lixiviação e iluvial oxidada, enquanto que na zona hipogénica predominam carbonatos de Ca, Mg e Fe.

6.1.1. Zona hipogénica

Esta zona também denominada por protominério é composta por minério primário, inalterado, não existindo mineralização secundária.

As amostras de Miguel Vacas que se localizam nesta zona correspondem a veios de quartzo e/ou carbonato encaixados em xisto negro (Figuras 6.2 e 6.3). Estas amostras apresentam vários tipos de alteração hidrotermal, nomeadamente, silicificação, carbonatização, sericitização e turmalinização. Este conjunto de amostras é o único onde se observa turmalinização.

O minério, está associado aos veios quartzosos e aos veios carbonatados e é composto por pirite + calcopirite \pm arsenopirite \pm gersdorffite sob a forma de agregados de pequenas dimensões ou disseminações. Apesar de escassa também foi observada a presença de gersdorffite. A calcopirite apresenta-se anédrica, com porosidade e encontra-se por vezes incluída na pirite. A situação inversa, inclusões de pirite em grãos de calcopirite, também se observa. O sulfureto com menor expressão é a arsenopirite, apresentando-se sob a forma de pequenos agregados, maioritariamente com formas euédricas, por vezes associada a pirite.

Foram observadas múltiplas gerações de fracturação, com preenchimentos quartzosos e carbonatados (calcite, dolomite e siderite). Os veios são marcados por alternâncias entre quartzo e carbonatos, verificando-se a existência de reativações polifásicas do sistema. O quartzo apresenta-se maioritariamente sob a forma de grãos macrocristalinos e, frequentemente, com múltiplas fases de crescimento (texturas em *comb* (Figura 6.4 – A)). Esta fase mineral também se encontra representada sob a forma de quartzo microcristalino e a ocupar espaços abertos em grãos de calcopirite.

No conjunto dos carbonatos observados nas amostras de Miguel Vacas, a presença de dolomite e siderite é abundante, contrastando com a calcite, cuja presença é muito reduzida. Os carbonatos apresentam-se maioritariamente sob a forma de veios e a ocupar espaços vazios e/ou fraturas. Distinguiram-se pelo menos duas gerações de carbonatos nas amostras; mais raramente, identificam-se três gerações. Os carbonatos apresentam várias relações texturais, quer entre si, quer com a restante paragénesis da mineralização. Foi possível observar a existência de fenómenos de corrosão química entre os carbonatos e quartzo (Figura 6.4 – B e C), agregados de minério cortados por gerações carbonatadas (Figura 6.4 – D e E) e, a interceção de gerações carbonatadas (Figura 6.4 – F). É frequente a existência de minério nos bordos dos veios carbonatados (Figura 6.4 – G), sugerindo que estes carbonatos estão em equilíbrio com este episódio mineralizante.

6.1.2. Zona iluvial

De acordo com Robb (2005) e Sillitoe & Perelló (2005), o minério que se observa na zona iluvial é resultado da lixiviação do cobre dos sulfuretos primários da zona eluvial e a sua reprecipitação. O fluxo descendente de cobre lixiviado precipita em dois ambientes diferentes divididos pelo nível freático, um ambiente oxidante e um ambiente redutor, originando diferentes associações minerais.

A coexistência de mineralização hipogénica e supergénica é comum e indica qual a relação e derivação da paragénesis supergénica a partir do conteúdo mineral presente na mineralização hipogénica (Augustithis, 1995).

Na zona iluvial oxidante, encontram-se presentes minerais secundários de cobre oxidados. As várias espécies minerais abrangem óxidos (cuprite), carbonatos (malaquite e azurite) e fosfatos (libethenite e pseudomalaquite).

O ambiente redutor é composto por sulfuretos secundários de cobre como calcocite, covelite e digenite e bornite (fases de Cu-S), que é tardia comparativamente à existente nas zonas suprajacentes do sistema.

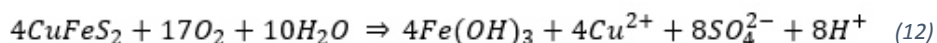
Na mina de Miguel Vacas as rochas hospedeiras das amostras enquadradas no ambiente oxidante são xistos negros grafitosos. A mineralogia presente neste conjunto de amostras abrange óxido de cobre, goethite (óxido), malaquite e azurite (carbonatos), pseudomalaquite (fosfato) e calcocite (sulfureto cuprífero), estas espécies minerais encontram-se normalmente a preencher espaços abertos e fraturas, apesar de mais raro, também foi possível observar cobre nativo. O minério é composto principalmente por calcopirite e pirite apresenta-se com decomposição química para óxidos e hidróxidos de ferro (Figura 6.4 – H), também apresenta porosidade e espaços abertos preenchidos por quartzo.

A zona iluvial redutora apresenta frequentemente rútilo na rocha encaixante. As amostras apresentam múltiplas gerações de carbonatos e quartzo, nas quais é possível observar o polifasismo entre os carbonatos e o quartzo (Figura 6.5 – A), e fases de Cu-S como a bornite, calcocite, covelite e digenite. A bornite apresenta-se em texturas “flame” ou a substituir outras fases de Cu-S (Figura 6.5 – B), enquanto as restantes fases minerais formam-se em fraturas e halos de alteração em calcopirites (Figura 6.5 – C). Os sulfuretos mais abundantes são calcopirite e pirite. A calcopirite surge sob a forma de agregados anédricos a subeuédricos ou de forma disseminada, enquanto que a pirite ocorre em fraturas ou espaços abertos na calcopirite.

6.1.3. Zona eluvial

Esta zona do perfil de enriquecimento supergénico pode ser dividida em duas partes, o “Chapéu de ferro” e a Zona de Lixiviação.

Como referido anteriormente e de acordo com Robb (2005), esta zona é marcada pela lixiviação ácida oxidante, caracterizada pela decomposição da pirite, a qual, por fenómenos de hidrólise e oxidação, vai libertar iões de hidrogénio (decréscimo de pH), SO_4^{2-} e, gerar goethite na Zona Lixiviada. Do mesmo modo, a decomposição da calcopirite pode gerar goethite (Equação 12), produzindo iões cupríferos que vão incorporar soluções subterrâneas. Caso a lixiviação ácida não tenha sido muito acentuada, esta zona pode apresentar-se residualmente enriquecida em hematite ou goethite/limonite.



As rochas encaixantes desta zona são xistos cinzentos e negros, por vezes surgindo sob a forma de intercalações, onde é possível observar alteração hidrotermal, nomeadamente sericitização e silicificação.

As amostras desta zona são caracterizadas por quantidades abundantes de óxidos e hidróxidos de Fe e sulfuretos primários residuais (pirite e calcopirite), que surgem sob a forma de agregados de dimensões reduzidas ou disseminações. Estes sulfuretos encontram-se fortemente fraturados e apresentam decomposições para fases de Cu-S e óxidos e hidróxidos de ferro (6.5 – D). Os óxidos e hidróxidos de ferro apresentam-se sob a forma de relíquias euédricas a sub-euédricas de pirite (Figura 6.5 – E) ou a bordejar pirite e calcopirite (Figura 6.5 – F). Foi observada malaquite com texturas colomórficas (Figura 6.5 – G) a ocupar espaços abertos e fraturas em veios de quartzo macrocristalino (Figura 6.5 – H).

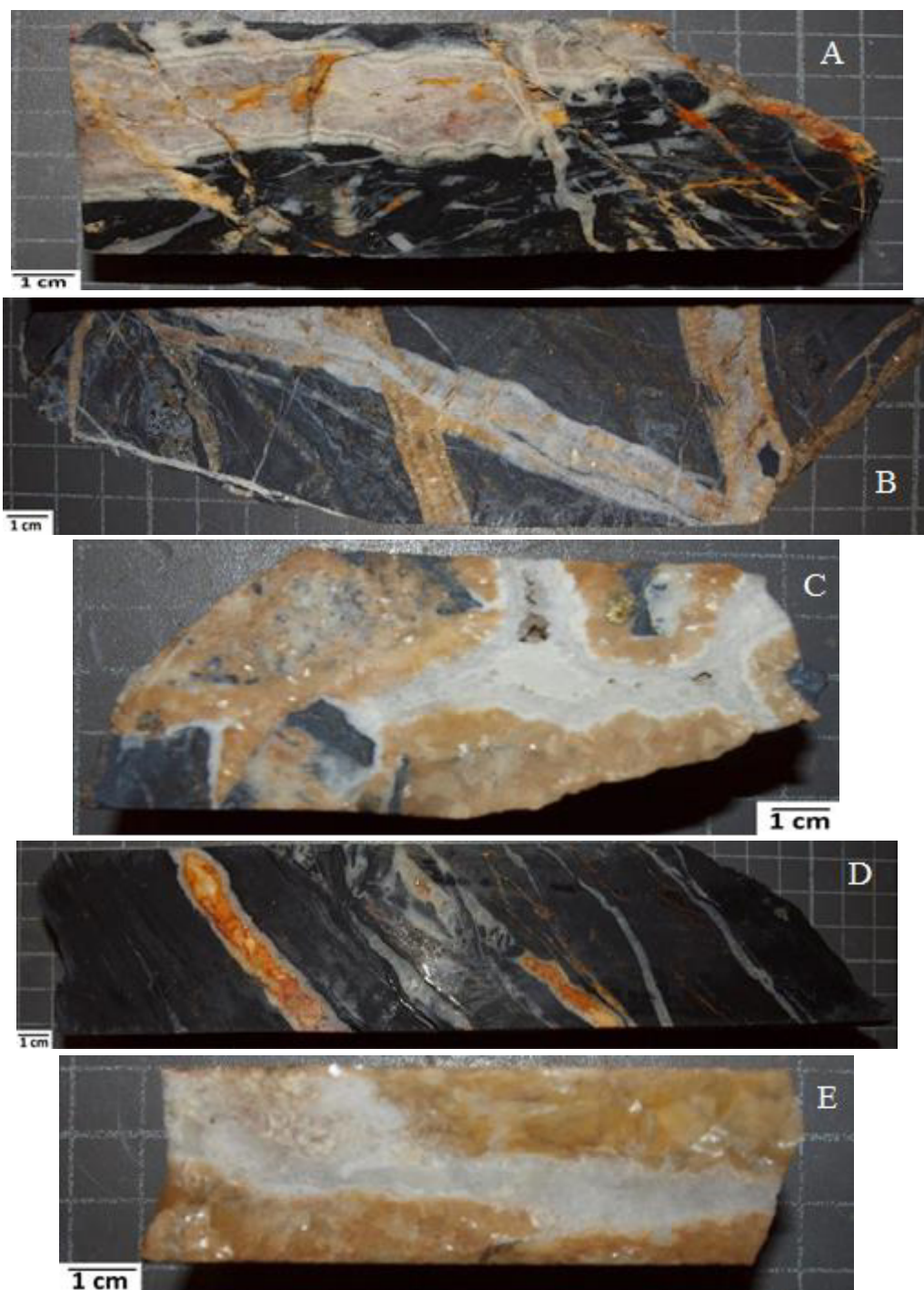


Figura 6.2 - Texturas observáveis em amostras de mão, representativas de reativações polifásicas do sistema. A – Veio de quartzo com intercalações hialinas e leitosas que foi sujeito a sucessivos eventos de fracturação e movimentação. B – Geração de quartzo que corta os veios carbonatados, também é observável um veio quartzoso bordejado por carbonatos. C – Veio de quartzo bordejado por carbonatos, os carbonatos apresentam agregados de mineralização. D – Veio quartzoso com espaços abertos preenchidos por carbonatos. E – Veio de quartzo com intercalações hialinas e leitosas no seio de um veio carbonatado.

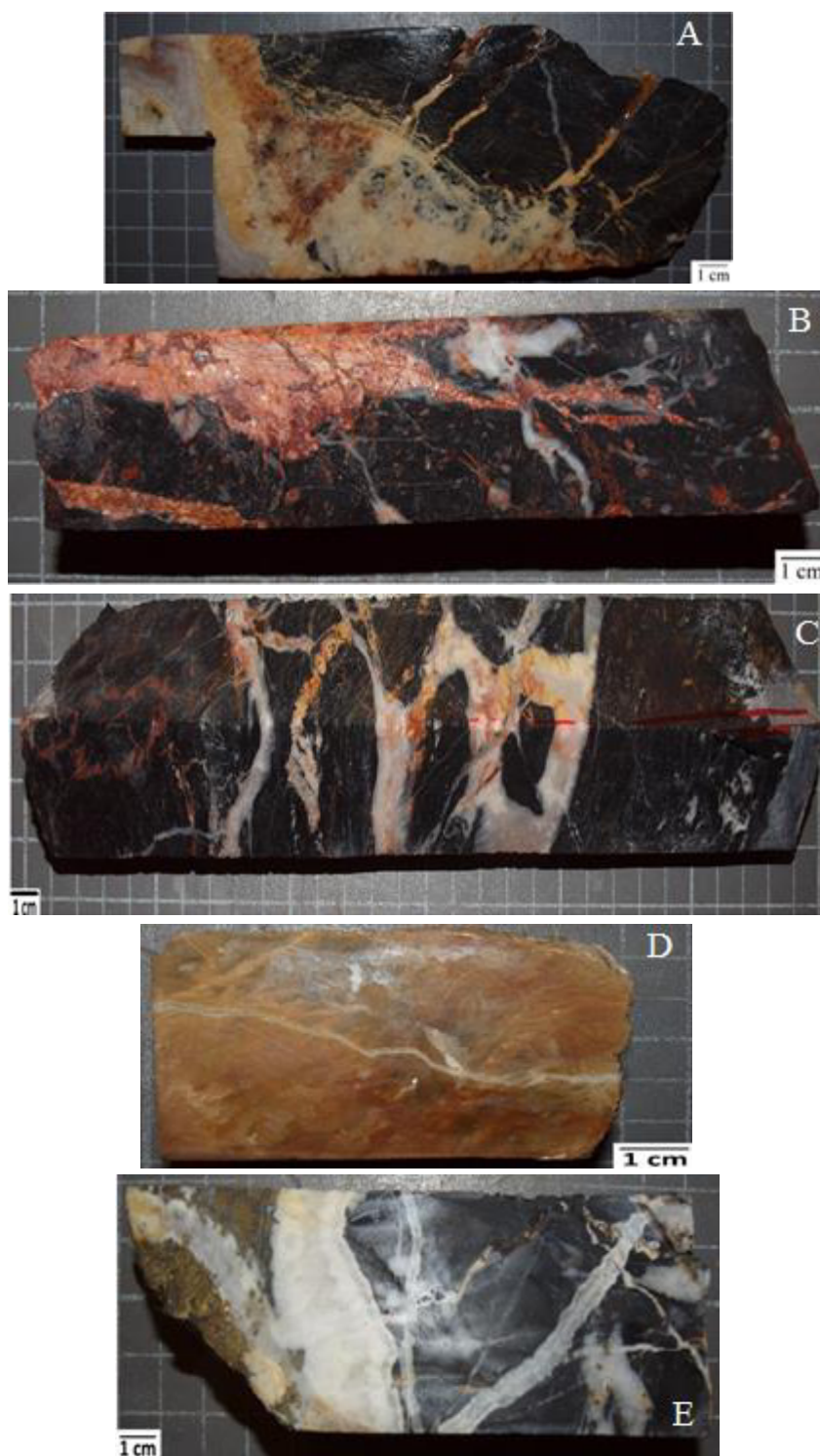


Figura 6.3 - Exemplos de amostras de mão nas quais se observam várias gerações carbonatadas. A – Duas gerações de carbonatos, com a segunda geração em fraturas a cortar os veios carbonatados, sendo também posterior ao quartzo. B – Veio de calcite com uma segunda geração carbonatada, também de calcite, a preencher fraturas e espaços abertos. C – Gerações carbonatadas instaladas em fraturas e espaços abertos nos veios quartzosos que se intersectam. D – Veio siderítico fraturado e preenchido por carbonato (dolomite). E – Carbonatos que se apresentam em espaços abertos dos veios quartzosos (com intercalações hialinas e leitosas) e veios carbonatados que os cortam.

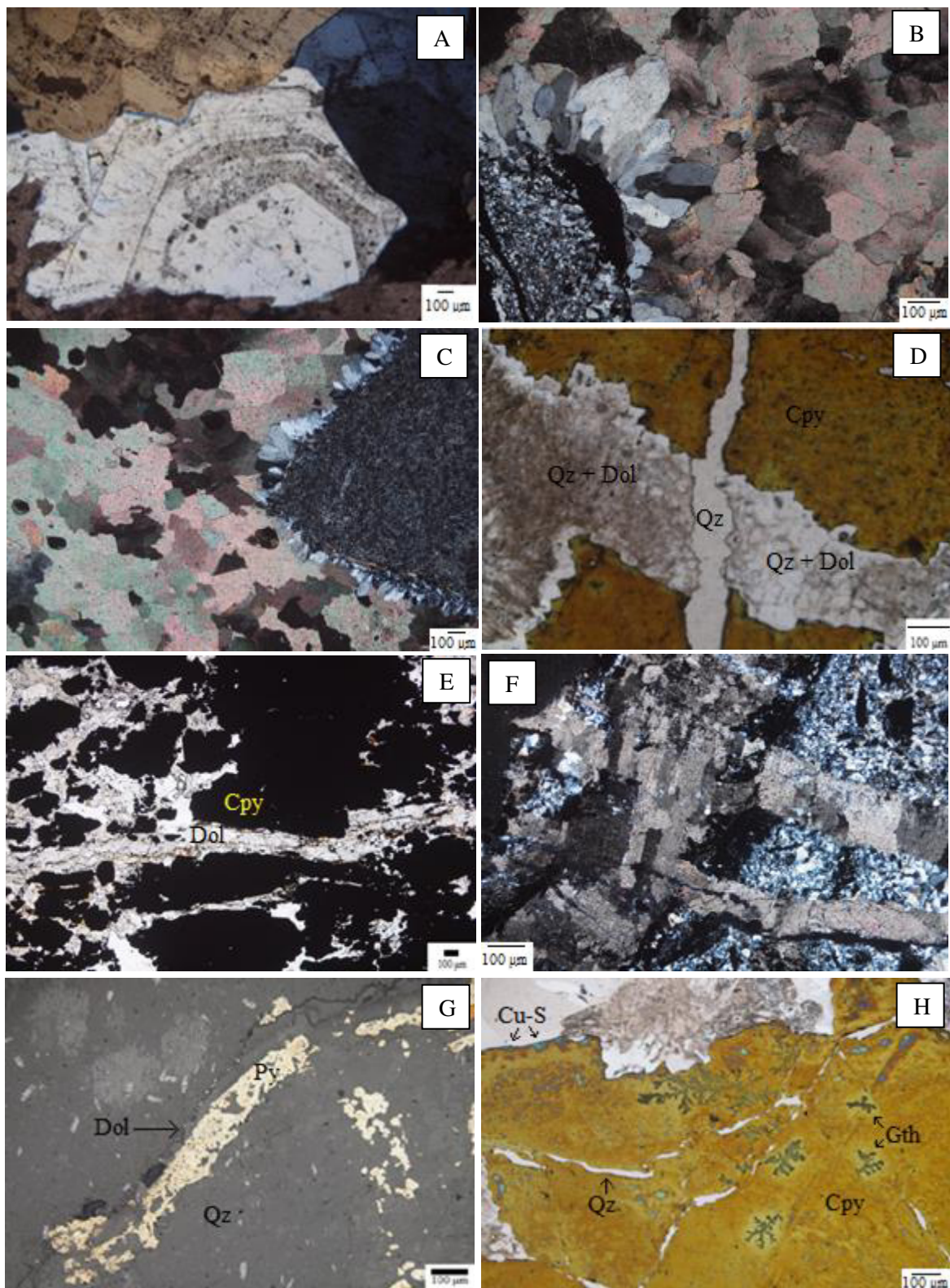


Figura 6.4 - Texturas observadas em lâmina delgada, microscopia de luz transmitida duplamente polarizada (A, B, C e F), luz refletida polarizada (D, G e H), e luz transmitida polarizada (E). A – Grão de Quartzo com múltiplas fases de crescimento (textura de crescimento em comb); B – Contacto entre carbonatos e quartzo em paliçada; C – Clasto ígneo fortemente alterado com uma orla de quartzo em contacto com o veio dolomítico; D – Agregado de calcopirite cortado por diferentes tipos de veios de quartzo (com e sem a presença de carbonatos); E – Agregados de calcopirite cortados por um veio dolomítico de segunda geração; F – Intersecção de veios carbonatados (dolomite); G – Veio carbonatado (dolomite) a cortar um veio quartzoso concorrendo ao refinamento do minério (pirite); H – Calcopirite fraturada e preenchida por quartzo, intensa alteração química com geração de fases de Cu-S e goethite dendriforme.

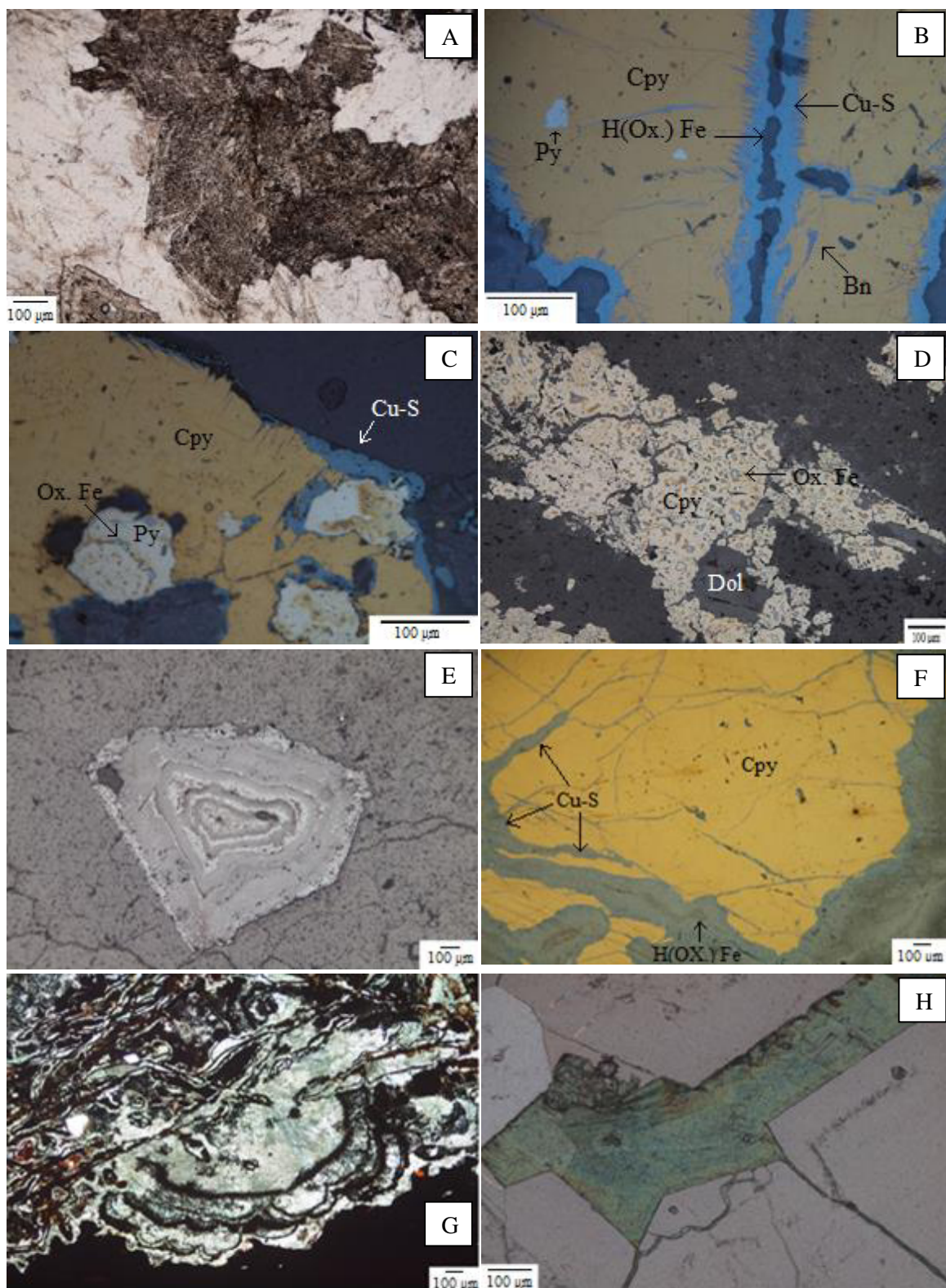


Figura 6.5 - Texturas observadas em lâmina delgada, microscopia de luz transmitida polarizada (A e H) , luz refletida polarizada (B, C, D, E e F), e luz transmitida duplamente polarizada (G). A – Geração de carbonatos nos espaços abertos de um veio quartzítico; B – Grão de calcopirite com bornite com textura em “flames” ao longo dos seus planos cristalográficos e halos de fases de Cu-S; C – Grãos de pirite e calcopirite fortemente fraturados, com a calcopirite a ocupar os espaços livres da pirite; D – Agregado de calcopirite com decomposição química, encontra-se fraturado e preenchido por óxidos de ferro e carbonatos; E – Pseudomorfose de Goethite subeuédrica em associação com quartzo macrocristalino; F – Agregado de calcopirite fraturado e bordejado por fases de Cu-S; G – Cristal de malaquite em associação com óxidos/hidróxidos de ferro; H – Cristal de malaquite a ocupar espaços abertos e fraturas no seio de quartzo macrocristalino.

6.2. Difração de raios-X

Como o fator de fracionamento varia com a temperatura em função da fase mineral, efetuaram-se análises de difração de raios-X (DRX) nos separados de carbonato selecionados para análise por espectrometria de massas de razões isotópicas. Deste modo, é possível identificar espécies minerais das fases carbonatadas presentes e, em conjugação com os resultados da análise química mineral, aplicar as equações de fracionamento corretas em cada medição isotópica.

Os resultados de DRX para os potenciais “padrões internos” (Anexo III) confirmaram a estrutura cristalina e pureza das diferentes fases minerais.

Com base na análise petrográfica e análise de imagem de elétrons retrodifundidos (BSE) (ver ponto 6.4.7.4), foram selecionados e separados carbonatos dos veios primários da mineralização hipogénica de Miguel Vacas. Para cada sondagem, os difractogramas foram organizadas em função da profundidade (perfis), onde se pode observar a variação dos carbonatos presentes com o incremento da profundidade (Figuras 6.6., 6.7 e 6.8).

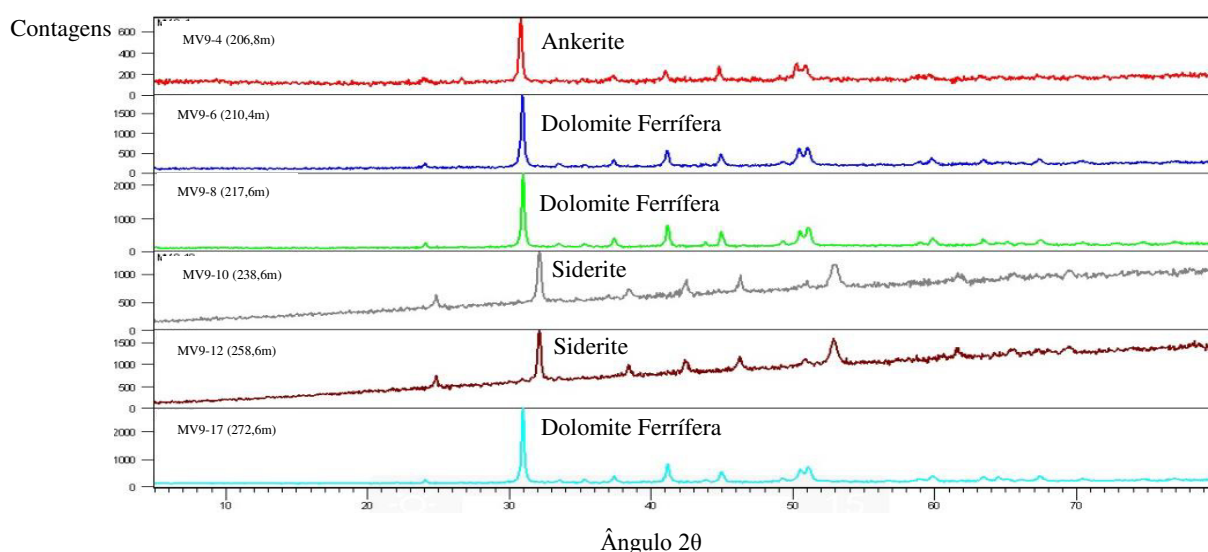


Figura 6.6 - Carbonatos identificados por DRX em cada amostra correspondente à sondagem MV9 da mina de Miguel Vacas. Cada amostra está identificada seguida da profundidade associada à mesma.

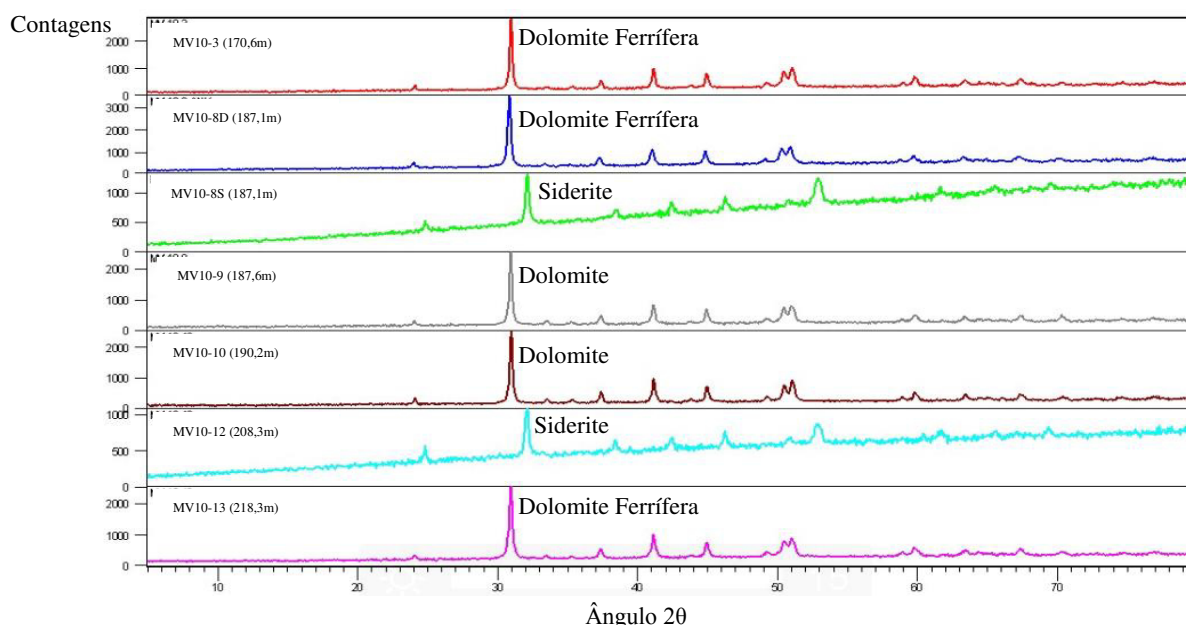


Figura 6.7 - Carbonatos identificados por DRX em cada amostra correspondente à sondagem MV10 da mina de Miguel Vacas. Cada amostra está identificada seguida da profundidade associada à mesma.

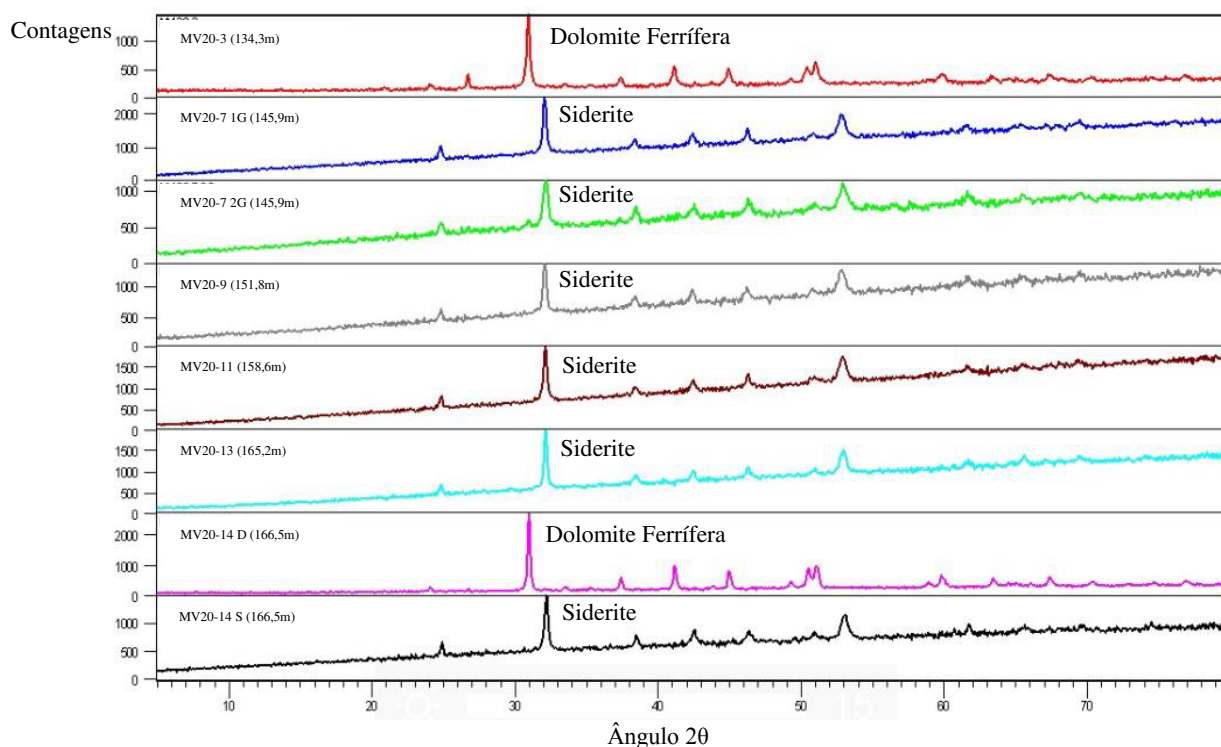


Figura 6.8 - Carbonatos identificados por DRX em cada amostra correspondente à sondagem MV20 da mina de Miguel Vacas. Cada amostra está identificada seguida da profundidade associada à mesma.

Observando os difratogramas obtidos verifica-se que as fases minerais analisadas correspondem maioritariamente a dolomites e siderites, com um predomínio da dolomite nas sondagens MV9 e MV10, enquanto que a sondagem MV20 a fase carbonatada com maior expressão é a siderite. É de notar, que em duas das amostras foram identificados dois carbonatos diferentes (dolomite e siderite).

O declive encontrado em alguns difratogramas, resulta da presença de ferro que, por ter uma fluorescência muito intensa quando exposto à radiação do cobre (material que constitui o ânodo do equipamento) produz um background elevado. Este facto deve-se à não utilização de monocromador.

6.3. Ensaio de perda por queima (LOI)

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Processos Costeiros do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no qual se recorreu ao uso de vários instrumentos: Estufa, mufla (marca Lenton) e cadinhos (recipientes de porcelana que podem ser sujeitos a temperaturas elevadas).

A necessidade de recorrer a este ensaio prende-se com o facto de os calcários da pedreira de Casal Farto, apresentarem cores com dois tons distintos, creme e azul. O outro conjunto de amostras que foi sujeito ao ensaio foram calcários de Valverde, que apresentam matéria orgânica quando observadas ao microscópio ótico de luz transmitida. Pelo que é importante conhecer as quantidades de matéria orgânica presentes em cada tipo de amostra.

Utilizando a Equação (7), descrita anteriormente, calculou-se o LOI, a partir da média do resultado obtido entre a amostra e o seu duplicado (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 - Resultados do ensaio LOI, com quantidades de matéria orgânica expressas em percentagem.

Referência da Amostra	LOI ₅₀₀ (%)
C-47	0,25
A-15	0,40
VEL1-19	0,17
VEL1-20	0,29
VEL1-22	0,35

As amostras dos calcários de pedreira de Casal Farto apresentam valores de 0,25 % e 0,4 % de matéria orgânica para as amostras C-47 e A-15, respetivamente. Os calcários de Valverde têm valores entre 0,17 % a 0,35 % de matéria orgânica, com os valores individuais de 0,17 % (VEL1-19), 0,29 % (VEL1-20) e 0,35 % (VEL-22). A quantidade de matéria orgânica que estas amostras apresentam foi considerada negligenciável, não interferindo com os valores de razões isotópicas obtidos.

6.4. Química Mineral

Neste capítulo apresentam-se e interpretam-se os resultados analíticos obtidos para as montagens polidas de grãos de carbonato estudados para “padrões internos” (calcite, dolomite, siderite e magnesite) e análises quantitativas pontuais realizadas em 19 lâminas delgadas polidas de Miguel Vacas. A totalidade dos dados encontra-se no Anexo V, tendo-se optado por apresentar no corpo da tese apenas tabelas com análises representativas da variação composicional das amostras.

Os dados obtidos por microsonda eletrónica (EMPA) permitem obter a composição química das fases minerais e confirmar os dados obtidos por difração de raios-X.

6.4.1. Amostra de calcite da mina de Cala

Foram realizadas trinta e duas análises a grãos de calcite provenientes da mina de Cala (CCAL) a partir das quais se obteve uma variação estequiométrica de $\text{Ca}_{(0.96-1.00)}(\text{CO}_3)$. O cálcio encontra-se presente na estrutura da calcite com uma coordenação de 8. Os valores de óxido de cálcio são inferiores aos da fórmula química ideal em 3 %, pois a posição do cálcio encontra-se ocupada por Fe e Mg com valores médios superiores a 0,1 wt %, e pontualmente por Mg, Mn, Na, Ba e Zn que chegam a valores superiores a 0,2 wt %. Pontualmente apresenta igualmente valores significativos para as terras raras leves (La e Ce). O óxido que apresenta a maior variação é o Na_2O , que varia mais de 1 wt %. As tabelas 6.2 e 6.3 apresentam resultados representativos das variações composicionais nas análises de microsonda eletrónica para a amostra de calcite da mina de Cala.

Tabela 6.2 - Análises representativas das variações composicionais da calcite da mina de Cala (CCAL). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).

	Wt %		a.p.u.f
CaO	54,07	Ca	1,984
La ₂ O ₃	0,04	La	0,001
SrO	0,10	Sr	0,002
BaO	0,05	Ba	0,001
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,12	Ce	0,001
FeO	0,28	Fe	0,008
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	0,07	Mg	0,004
MnO	0,00	Mn	0,000
ZnO	0,00	Zn	0,000
Somatório			2,00

	Wt %		a.p.u.f
CaO	52,57	Ca	1,908
La ₂ O ₃	0,13	La	0,002
SrO	0,01	Sr	0,000
BaO	0,01	Ba	0,000
Na ₂ O	1,08	Na	0,071
Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	0,17	Fe	0,005
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	0,20	Mg	0,010
MnO	0,07	Mn	0,002
ZnO	0,08	Zn	0,002
Somatório			2,00

6.4.2. Amostra de calcite da mina de Neves Corvo

Foram realizadas vinte e oito análises à amostra de calcite de Neves Corvo (CNC), a estequiometria é expressa por $\text{Ca}_{(0.99-1.00)}(\text{CO}_3)$. A calcite é idealmente composta por 56,03 % de CaO. Os valores médios obtidos para CaO são aproximadamente 2 % inferiores, relativamente à composição química ideal da calcite, sendo esta percentagem colmatada por quantidades menores de elementos com raio iónico menor, que podem ocupar as posições estruturais do Ca. Na Tabela 6.3 apresentam-se duas análises representativas da composição das calcites de Neves Corvo, nas quais a segunda maior variação composicional corresponde ao Ce_2O_3 .

Tabela 6.3 - Análises representativas das variações composicionais da calcite da mina de Neves Corvo (CNC). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).

Wt %		a.p.u.f	
CaO	53,73	Ca	1,990
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,11	Ba	0,001
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	0,00	Fe	0,000
TiO ₂	0,09	Ti	0,002
MgO	0,12	Mg	0,006
MnO	0,02	Mn	0,001
ZnO	0,00	Zn	0,000
Somatório		2,00	

Wt %		a.p.u.f	
CaO	53,64	Ca	1,982
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,07	Sr	0,001
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,03	Na	0,003
Ce ₂ O ₃	0,36	Ce	0,005
FeO	0,00	Fe	0,000
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	0,17	Mg	0,008
MnO	0,00	Mn	0,000
ZnO	0,00	Zn	0,000
Somatório		2,00	

6.4.3. Amostra de dolomite da mina de Neves Corvo

A dolomite tem como fórmula química ideal $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, e é composta por dois cátions, Ca^{2+} e Mg^{2+} , os quais se apresentam em coordenação 8 e 6, respetivamente. Foram realizadas vinte e oito análises a grãos da amostra de dolomite de Neves Corvo (DNC), que apresentam (Tabela 6.4) um teor elevado em Fe, com valores médios de 5,33 wt % e chegando a atingir 13,72 wt %, mostrando a heterogeneidade composicional da amostra. A substituição de Fe^{2+} e Mg^{2+} é comum nos sistemas minerais. Os iões Fe^{2+} e Mg^{2+} formam uma solução sólida no sistema $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$, onde os iões Fe^{2+} substituem os iões Mg^{2+} da dolomite formando anquerite $[(\text{Ca}(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}))(\text{CO}_3)_2, 0 \leq x \leq 0,7]$ (Reeder, 1983). De notar ainda o excesso de Ca desta amostra que se traduz por valores de a.p.u.f. superiores a 1 podendo atingir 1.21. A estequiometria da amostra é expressa por $\text{Ca}_{(1,07-1,21)}\text{Mg}_{(0,42-0,82)}\text{Fe}_{(0,00-0,41)}(\text{CO}_3)_2$ na qual o empobrecimento em Mg é explicado pela substituição por Fe. Também é possível observar que os valores médios da amostra em MnO são superiores a 1 wt % e os valores máximos são aproximadamente 3 wt %.

Tabela 6.4 - Análises representativas das variações composicionais da dolomite da mina de Neves Corvo (DNC). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).

Wt %		a.p.u.f	
CaO	32,03	Ca	1,190
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,01	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	0,02	Fe	0,001
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	20,40	Mg	0,803
MnO	0,18	Mn	0,005
ZnO	0,03	Zn	0,001
Somatório		2,00	

Wt %		a.p.u.f	
CaO	28,25	Ca	1,076
La ₂ O ₃	0,03	La	0,002
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	13,72	Fe	0,409
TiO ₂	0,03	Ti	0,001
MgO	10,53	Mg	0,425
MnO	2,91	Mn	0,087
ZnO	0,00	Zn	0,000
Somatório		2,00	

6.4.4. Amostra de dolomite de Marrocos

As vinte e oito análises à amostra de dolomite (DOLM) proveniente de Marrocos mostram resultados mais próximos da composição ideal da dolomite, tendo uma componente ferrífera menor do que a amostra de Neves Corvo. A partir dos resultados obtidos foi calculada a seguinte estequiometria, $\text{Ca}_{(0,97-0,99)}\text{Mg}_{(0,97-1,02)}\text{Fe}_{(0,01-0,03)}(\text{CO}_3)_2$. Esta dolomite apresenta maior homogeneidade do que a anterior e uma estequiometria mais correta que não está sujeita a variações da quantidade de Mg^{2+} devido à baixa quantidade de Fe^{2+} presente (Tabela 6.5).

Tabela 6.5 - Análises representativas das variações composicionais da dolomite de Marrocos (DOLM). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).

	Wt %		a.p.u.f
CaO	28,60	Ca	0,966
La ₂ O ₃	0,06	La	0,001
SrO	0,01	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,01	Na	0,001
Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	0,25	Fe	0,007
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	21,74	Mg	1,022
MnO	0,13	Mn	0,004
ZnO	0,03	Zn	0,001
		Somatório	2,00

	Wt %		a.p.u.f
CaO	28,63	Ca	0,983
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,02	Ba	0,000
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,04	Ce	0,000
FeO	1,23	Fe	0,033
TiO ₂	0,01	Ti	0,000
MgO	20,37	Mg	0,973
MnO	0,27	Mn	0,007
ZnO	0,09	Zn	0,002
		Somatório	2,00

6.4.5. Amostra de siderite da mina da Panasqueira

Observando os resultados obtidos nas quarenta e oito análises realizadas na amostra de siderite do depósito da Panasqueira (SID) pode verificar-se que o teor em óxido de ferro é inferior ao ideal teórico de 62 % devido à presença de quantidades apreciáveis de Mn e Mg que substituem o Fe (Tabela 6.6). A estequiometria desta amostra é expressa por $\text{Fe}_{(0,66-0,77)}\text{Mg}_{(0,04-0,07)}\text{Mn}_{(0,17-0,29)}(\text{CO}_3)$, devido a quantidades acessórias de Mg e Mn.

Tabela 6.6 - Análises representativas das variações composicionais da siderite da mina da Panasqueira (SID). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).

	Wt %		a.p.u.f
CaO	0,00	Ca	0,000
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,05	Ce	0,006
FeO	55,85	Fe	1,529
TiO ₂	0,01	Ti	0,000
MgO	1,66	Mg	0,111
MnO	3,33	Mn	0,353
ZnO	0,00	Zn	0,000
		Somatório	2,00

	Wt %		a.p.u.f
CaO	0,00	Ca	0,000
La ₂ O ₃	0,05	La	0,005
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,01	Ba	0,000
Na ₂ O	0,01	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,01	Ce	0,001
FeO	52,86	Fe	1,317
TiO ₂	0,01	Ti	0,000
MgO	1,84	Mg	0,112
MnO	5,82	Mn	0,562
ZnO	0,02	Zn	0,001
		Somatório	2,00

6.4.6. Amostra de magnesite da Macedónia

Os resultados obtidos para as trinta e duas análises pontuais realizadas à amostra de magnesite da Macedónia (MAG) apresentam a seguinte variação estequiométrica $\text{Mg}_{(0,99-1,00)}(\text{CO}_3)$. Os valores ideais de cada um dos compostos que teoricamente fazem parte da magnesite são de 47,8 % para MgO. Estes valores são aproximados aos obtidos (Tabela 6.7), pois todos os outros compostos encontram-se em quantidades traço, com a exceção do CaO que apresenta um valor médio de 0,43 wt %.

Tabela 6.7 – Análises representativas das variações composicionais da magnesite da Macedónia (MAG). Valores em wt % de óxidos e a.p.u.f (átomos por unidade de fórmula).

Wt		a.p.u.f	
CaO	0,44	Ca	0,014
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,02	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,03	Na	0,003
Ce ₂ O ₃	0,01	Ce	0,000
FeO	0,02	Fe	0,000
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	45,16	Mg	1,981
MnO	0,00	Mn	0,000
ZnO	0,04	Zn	0,001
Somatório			2,00

Wt %		a.p.u.f	
CaO	0,39	Ca	0,012
La ₂ O ₃	0,06	La	0,001
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,02	Ba	0,000
Na ₂ O	0,02	Na	0,002
Ce ₂ O ₃	0,06	Ce	0,001
FeO	0,01	Fe	0,000
TiO ₂	0,01	Ti	0,000
MgO	46,69	Mg	1,984
MnO	0,00	Mn	0,000
ZnO	0,02	Zn	0,000
Somatório			2,00

Após normalização dos valores para um total de Ca+Fe+Mg = 100 %, os dados foram projetados num diagrama ternário, que se apresenta na Figura 6.9.

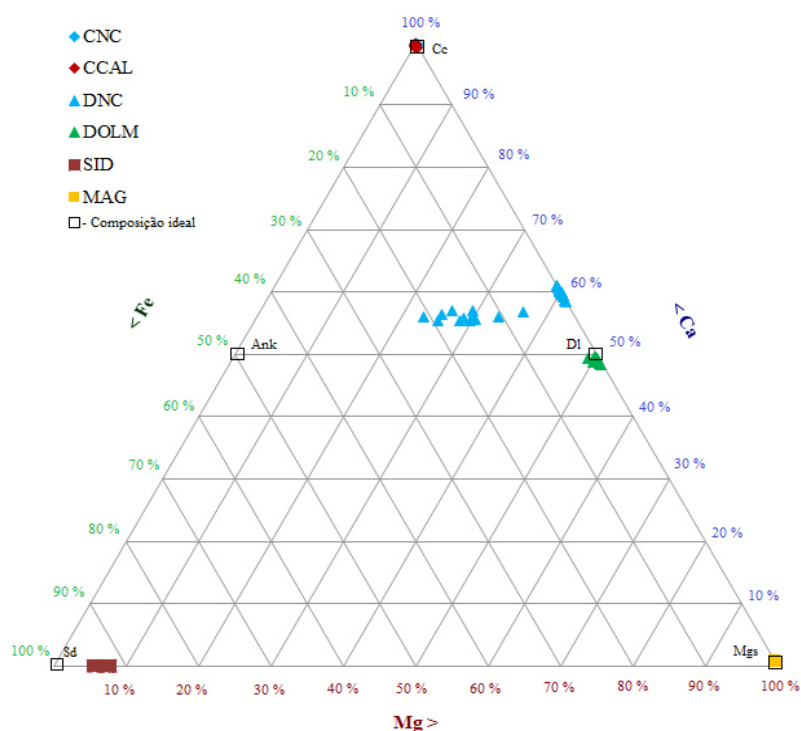


Figura 6.9 – Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nas amostras (calcite, dolomite, siderite e magnesite) analisadas.

A Figura 6.9 mostra que quase todas as amostras dos “padrões internos” analisados têm composições químicas próximas das suas composições ideais. No entanto, a amostra de siderite da mina da Panasqueira apresenta um desvio claro relativamente à sua composição ideal teórica no sentido de incorporação de quantidades apreciáveis de Mg. A amostra de dolomite de Neves Corvo apresenta, para além de uma grande variabilidade em termos da razão Mg/Fe, um desvio significativo da “tie-line” dolomite-anquerite em direção à calcite, sugerindo uma percentagem considerável de Ca na posição de coordenação 6. No entanto, a maior dimensão do raio iónico do Ca^{2+} , apenas permite quantidades traço de Ca nessa posição, sugerindo um erro analítico sistemático ou a presença de outra fase de Ca presente sobre a forma de nanoinclusões, já que não foi detetada qualquer variação composicional através de análise de imagem à microsonda. A existir uma fase de Ca deverá corresponder a uma fase amorfa, já que a análise de DRX apenas apresenta os picos da dolomite.

6.4.7. Carbonatos da mina de Miguel Vacas

Neste subcapítulo serão abordadas as análises de microsonda eletrônica (EMPA) realizadas em diferentes fases minerais carbonatadas, presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas.

6.4.7.1. Calcite

Foram realizadas seis análises em cristais de calcite da mina de Miguel Vacas que mostram que esta fase mineral apresenta quantidades de ferro apreciáveis, com um valor médio de 1,45 wt % de FeO e um valor máximo de 6,62 wt %. A estequiometria deste conjunto de grãos é expressa por $\text{Ca}_{(0,89-0,98)}\text{Fe}_{(0,01-0,09)}\text{Mg}_{(0,01-0,05)}\text{Mn}_{(0,01-0,02)}(\text{CO}_3)$. Na Tabela 6.8 encontram-se duas composições representativas das calcites de Miguel Vacas.

Tabela 6.8 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f de calcites elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais da calcite nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f
CaO	50,48	Ca	1,770
La ₂ O ₃	0,00	La	0,000
SrO	0,02	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
Ce ₂ O ₃	0,07	Ce	0,001
FeO	6,62	Fe	0,181
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
MgO	0,47	Mg	0,023
MnO	0,87	Mn	0,024
ZnO	0,00	Zn	0,000
Somatório			2,00

	Wt %		a.p.u.f
CaO	54,16	Ca	1,938
La ₂ O ₃	0,06	La	0,001
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,09	Ba	0,001
Na ₂ O	0,01	Na	0,001
Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	0,26	Fe	0,007
TiO ₂	0,02	Ti	0,001
MgO	0,40	Mg	0,020
MnO	1,10	Mn	0,031
ZnO	0,02	Zn	0,001
Somatório			2,00

Os resultados obtidos para esta fase mineral foram reconvertidos, tendo em conta apenas a sua percentagem em Ca, Fe e Mg. Após efetuada a reconversão foram projetados num diagrama ternário (Figura 6.10).

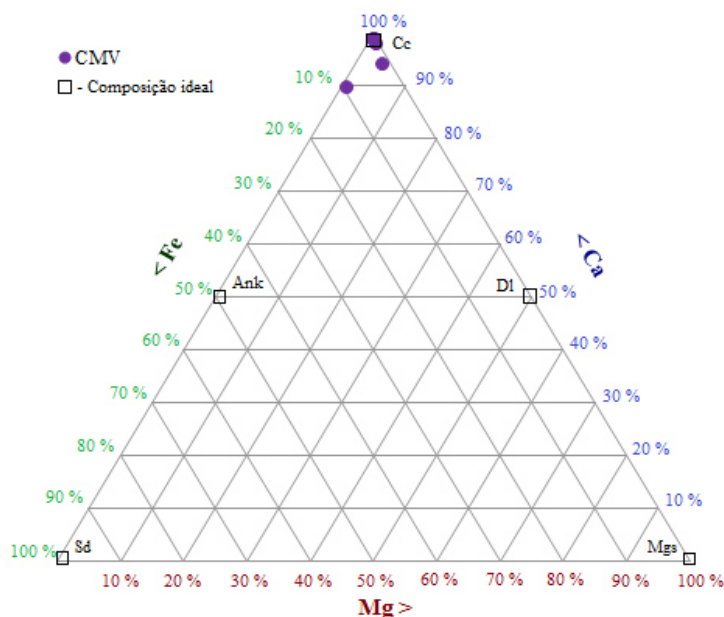


Figura 6.10 - Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nos cristais de calcite analisados em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas.

As amostras de calcite de Miguel Vacas apresentam uma variabilidade composicional compreendida entre composições químicas com valores teóricos ideais até fases minerais que apresentam 9,18 % de componente siderítica e valores de componente magnésítica até 4,52 %.

6.4.7.2. Dolomite

As dolomites presentes nas lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas apresentam uma grande variabilidade, nunca chegando a composições próximas das ideais, revelando-se bastante ricas em ferro (Tabela 6.9). Foram realizadas cento e cinquenta e cinco análises a cristais de dolomite (Anexo V) cuja estequiometria pode ser expressa por $\text{Ca}_{(0,96-1,10)}\text{Mg}_{(0,45-0,90)}\text{Fe}_{(0,07-0,50)}\text{Mn}_{(0,01-0,06)}(\text{CO}_3)_2$. Duas análises representativas da composição das dolomites de Miguel Vacas encontram-se na Tabela 9.9.

Tabela 6.9 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais das dolomites nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f
CaO	30,94	Ca	1,047
La₂O₃	0,10	La	0,001
SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000
Na₂O	0,02	Na	0,002
Ce₂O₃	0,13	Ce	0,001
FeO	2,76	Fe	0,073
TiO₂	0,00	Ti	0,000
MgO	18,37	Mg	0,865
MnO	0,37	Mn	0,010
ZnO	0,05	Zn	0,001
		Somatório	2,00

	Wt %		a.p.u.f
CaO	28,43	Ca	1,011
La₂O₃	0,13	La	0,002
SrO	0,01	Sr	0,000
BaO	0,07	Ba	0,001
Na₂O	0,00	Na	0,000
Ce₂O₃	0,00	Ce	0,000
FeO	17,84	Fe	0,495
TiO₂	0,00	Ti	0,000
MgO	9,10	Mg	0,450
MnO	1,45	Mn	0,041
ZnO	0,00	Zn	0,000
		Somatório	2,00

Os valores de Ca, Fe e Mg das análises de dolomite da mina de Miguel Vacas foram reconvertidos para 100%, e projetados num diagrama ternário (Figura 6.11).

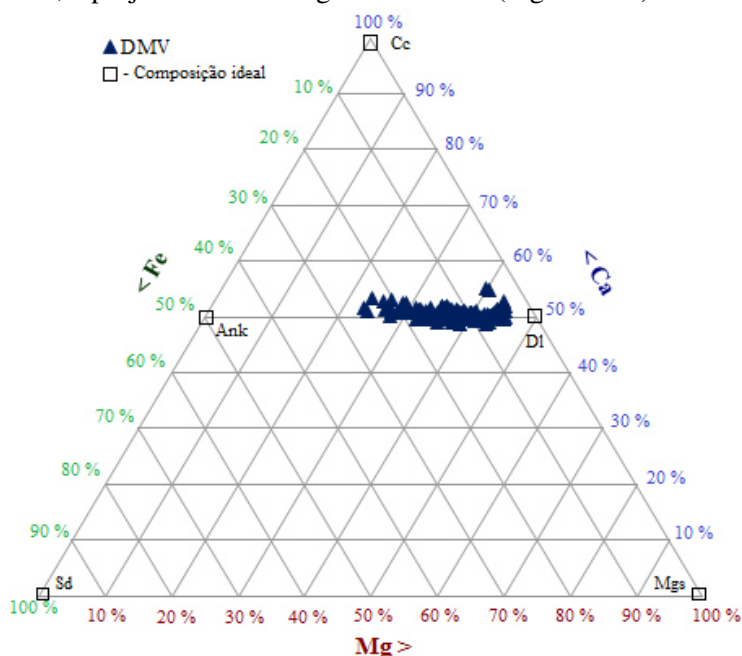


Figura 6.11 - Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nos cristais de dolomite analisados em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas.

As amostras de dolomite analisadas apresentam composições químicas que não atingem valores ideais de Mg. Todas as amostras têm Fe na sua estrutura, com percentagens de componente siderítica a variar entre 3,68 e 25,31 %, podendo considerar-se dolomites feríferas.

6.4.7.3. Siderites

As lâminas delgadas de amostras de siderite da mina de Miguel Vacas apresentam uma estequiometria que é expressa por $\text{Fe}_{(0,573-0,91)}\text{Mg}_{(0,04-0,38)}\text{Mn}_{(0,03-0,09)}(\text{CO}_3)$. Foram realizadas cento e dez análises pontuais aos cristais de siderite (Anexo V), sendo possível verificar que os valores em FeO são elevados como era expectável, mas a sua estequiometria não atinge os dois cátions de Fe idealmente pertencentes à estrutura da siderite. Esta diferença é explicada pela presença de MgO e MnO em quantidades apreciáveis, com valores médios de 6,15 e 3,24 wt %, respetivamente. Na Tabela 6.10 constam duas composições representativas.

Tabela 6.10 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais das siderites nas amostras.

Wt %		a.p.u.f		Wt %		a.p.u.f	
CaO	0,43	Ca	0,016	CaO	0,28	Ca	0,011
La ₂ O ₃	0,16	La	0,002	La ₂ O ₃	0,16	La	0,002
SrO	0,01	Sr	0,000	SrO	0,00	Sr	0,000
BaO	0,00	Ba	0,000	BaO	0,02	Ba	0,000
Na ₂ O	0,00	Na	0,000	Na ₂ O	0,02	Na	0,002
Ce ₂ O ₃	0,11	Ce	0,001	Ce ₂ O ₃	0,00	Ce	0,000
FeO	39,20	Fe	1,126	FeO	56,97	Fe	1,776
TiO ₂	0,00	Ti	0,000	TiO ₂	0,06	Ti	0,002
MgO	14,80	Mg	0,758	MgO	1,99	Mg	0,110
MnO	3,30	Mn	0,096	MnO	3,05	Mn	0,096
ZnO	0,43	Zn	0,000	ZnO	0,00	Zn	0,000
Somatório			2,00	Somatório			2,00

Foi efetuada a mesma normalização que nas últimas duas espécies minerais, obtendo-se a seguinte projeção (Figura 6.12) num diagrama ternário Ca-Fe-Mg:

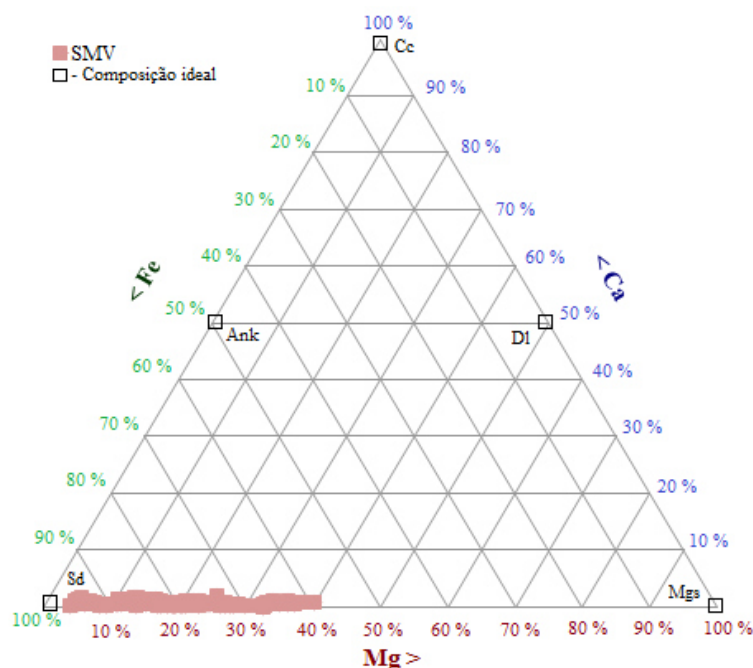
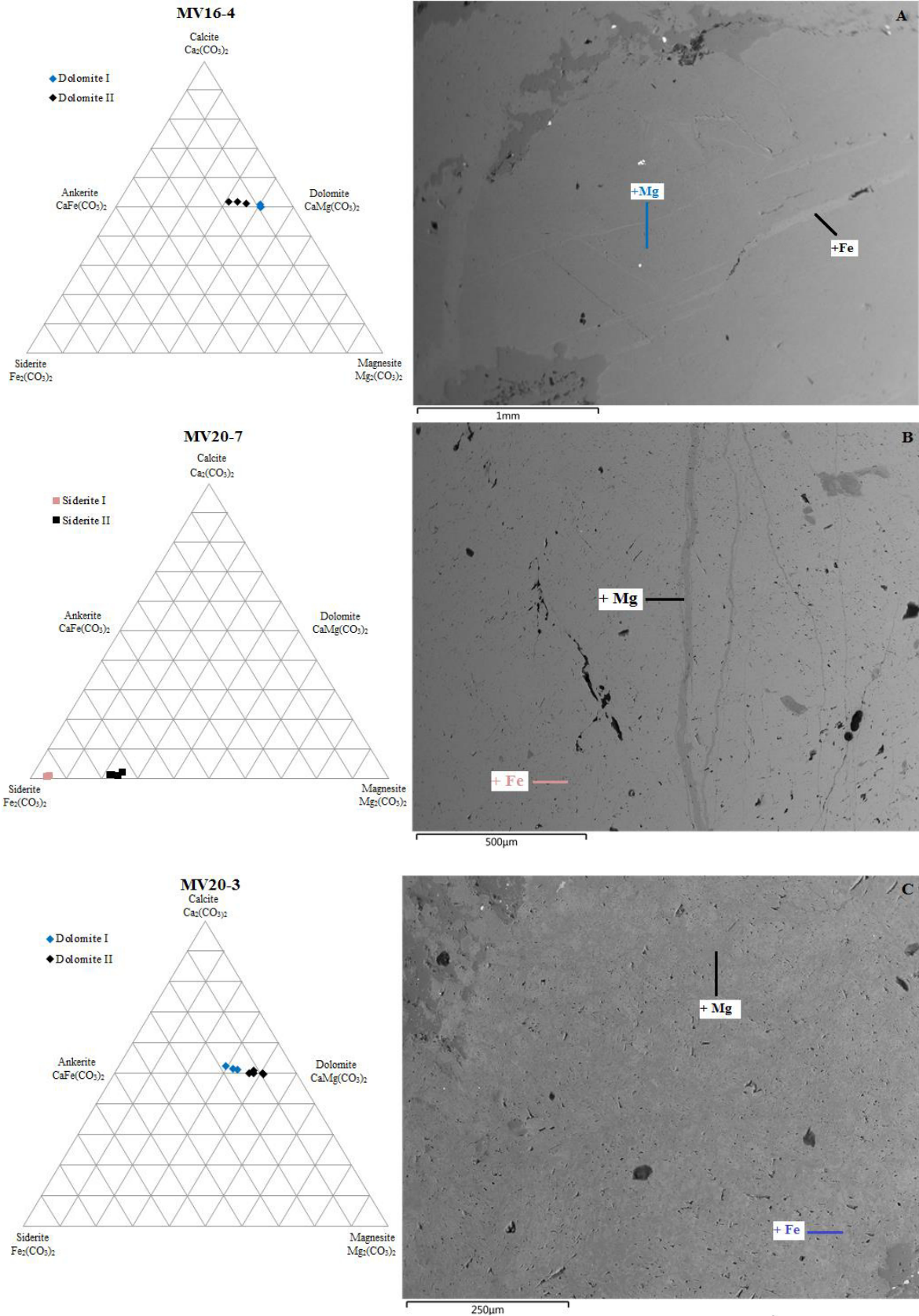


Figura 6.12 - Diagrama ternário da variação em Ca, Fe e Mg (%) nos cristais de siderite analisados em lâminas delgadas polidas da mina de Miguel Vacas.

Os valores da componente siderítica raramente atingem 100% nas siderites da mina de Miguel Vacas, variando entre 59,28 e 95,85 %. Quando esta percentagem é menor, a componente magnesífera presente é superior, podendo atingir 39,90 %. A componente calcítica raramente excede 1,80%.

6.4.7.4. Identificação de texturas e fases carbonatadas

Durante a realização das análises de microsonda eletrônica foram captadas imagens de electrões retrodifundidos (BSE) de modo a reconhecer os diferentes carbonatos, as relações texturais e a coexistência de fases carbonatadas. Na figura 6.13 apresentam-se as texturas observadas nas lâminas delgadas analisadas.



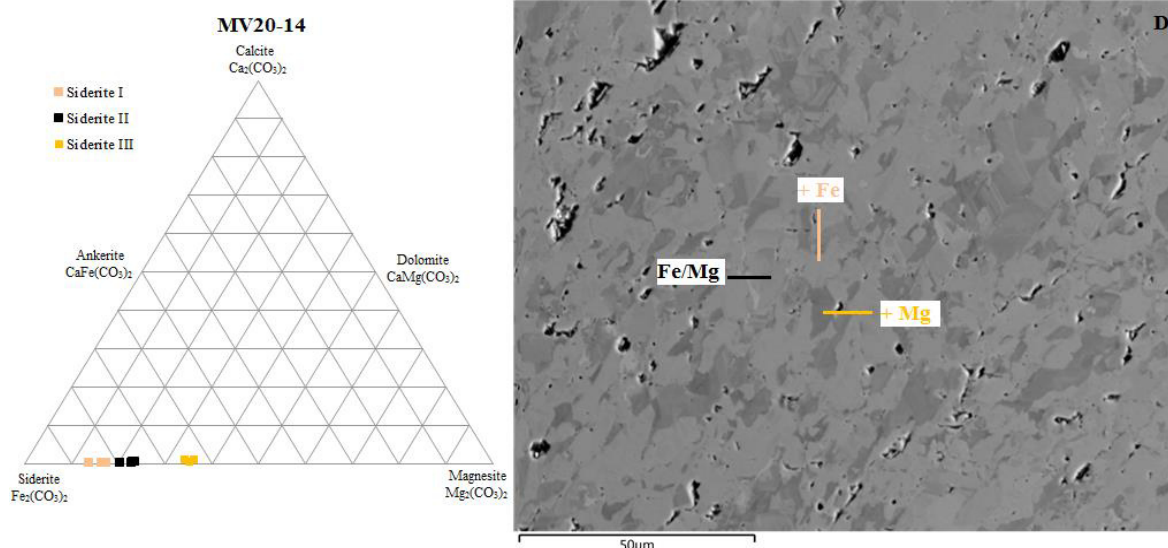
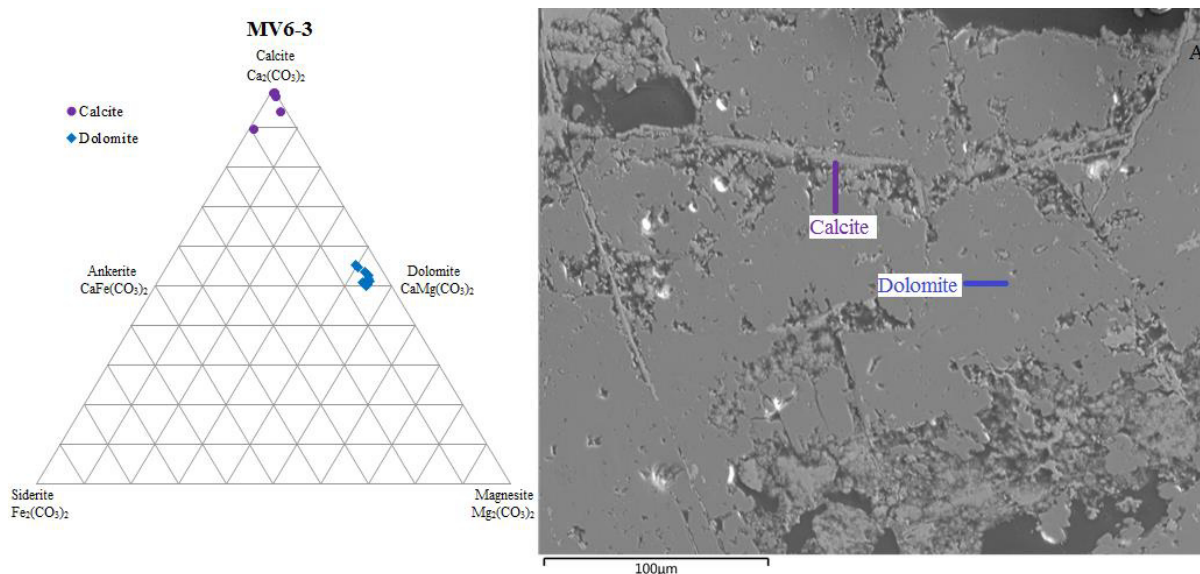


Figura 6.13 - Diferentes tipos de texturas observadas em BSE de amostras carbonatadas da mina de Miguel Vacas. Amostras acompanhadas de projeções ternárias dos carbonatos analisados. A – Substituições ao longo de planos de clivagem, B – fases enriquecidas em magnésio em fraturas, C e D – Texturas em “manta de leopardo” entre siderites mais ricas em ferro e magnésio geradas por eventos de dissolução/reprecipitação.

Existem pelo menos três grupos distintos de texturas identificadas: substituições ao longo de planos de clivagem (Figura 6.13- A) com uma geração de dolomites mais ferríferas; cristalização de siderites tardias, mais magnesianas, ao longo de planos de fratura (Figura 6.13- B); e dissoluções/reprecipitações de fases minerais (Figura 6.13- C e D) formando “mantas de leopardo” com fases cristalinas que apresentam diferentes composições entre si. Este cenário verifica-se quer na “tie-line” siderite-magnesite quer na “tie-line” dolomite-ankerite.

Observa-se também tendência de enriquecimentos geral de Mg do sistema, com exsoluções de siderites progressivamente mais magnesianas, o mesmo ocorrendo com as fases dolomíticas que perdem a componente ferrífera, ficando mais perto dos seus valores teóricos ideais, apesar de raras exceções. As amostras onde coexistem várias fases carbonatadas estão representadas na Figura 6.14:



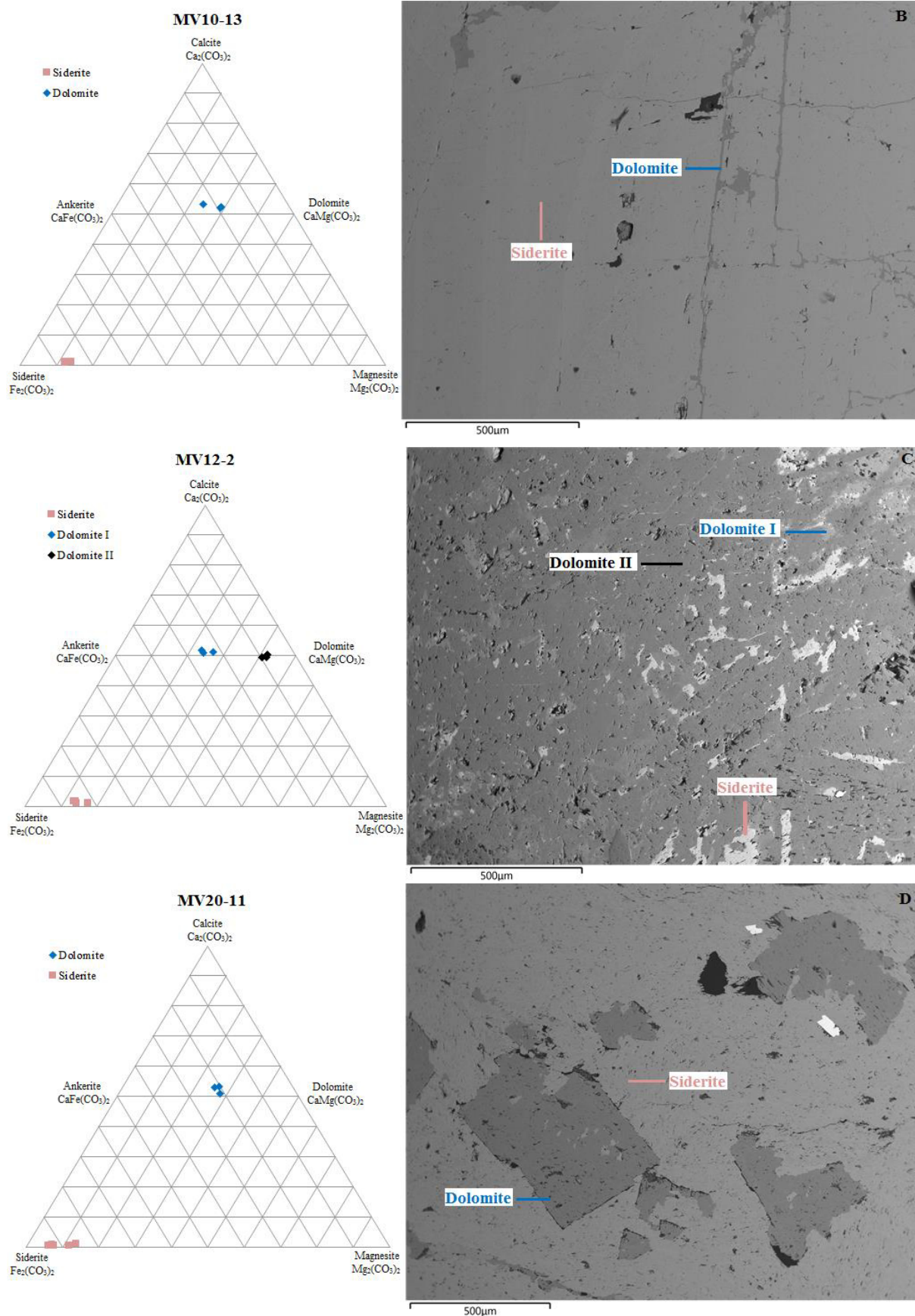


Figura 6.14 - Diferentes tipos de carbonatos observados com BSE em amostras da mina de Miguel Vacas, figuras acompanhadas de projeções ternárias dos carbonatos analisados. A – Amostra com calcite a ocupar fraturas ao longo de planos de clivagem, no seio de dolomite. B – Amostra com dolomite a ocupar fraturas no seio de siderite. C – Exsoluções de siderite em dolomite. D – Cristais de dolomite no seio de um veio siderítico.

Foram observadas quatro amostras com pelo menos duas espécies carbonatadas de “tie-lines” diferentes (siderite-magnesite e ankerite-dolomite) em quatro contextos diferentes: cristalização de calcite ao longo de planos de clivagem de dolomite (Figura 6.14 - A), geração tardia de dolomite em fraturas na siderite (Figura 6.14 - B); exsoluções de siderite em dolomite (Figura 6.14 - C); e cristais de dolomite subeuédricos no seio de veios sideríticos (Figura 6.14 - D).

6.4.8. Óxidos e Sulfuretos da mina de Miguel Vacas

No presente ponto apresentam-se os resultados obtidos por EMPA, referentes a sulfuretos e óxidos presentes nas lâminas delgadas polidas das amostras da mina de Miguel Vacas.

6.4.8.1. Óxido de Cobre

Os óxidos de cobre analisados apresentam a seguinte estequiometria $\text{Cu}_{(0,91-0,94)}\text{O}$. Também são observáveis quantidades menores de FeO resultantes de contaminação, uma vez que óxidos de cobre ocupam espaços intersticiais nos bordos dos óxidos de Fe. Os valores das três análises realizadas podem ser observados na Tabela 6.11

Tabela 6.11 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais dos óxidos de cobre nas amostras.

Wt %		a.p.u.f	
P ₂ O ₅	0,10	P	0,001
Na ₂ O	0,00	Na	0,000
SO ₃	0,17	S	0,002
BaO	0,16	Ba	0,001
Bi ₂ O ₃	0,05	Bi	0,000
MgO	0,05	Mg	0,001
PbO	0,10	Pb	0,000
V ₂ O ₃	0,01	V	0,000
Ag ₂ O	0,00	Ag	0,000
As ₂ O ₅	0,28	As	0,002
K ₂ O	0,00	K	0,000
Cr ₂ O ₃	0,01	Cr	0,000
CaO	0,08	Ca	0,001
Al ₂ O ₃	0,00	Al	0,000
SnO ₂	0,03	Sn	0,000
FeO	5,27	Fe	0,073
ZnO	0,14	Zn	0,002
SiO ₂	0,07	Si	0,001
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
NiO	0,00	Ni	0,000
Ta ₂ O ₅	0,13	Ta	0,001
ZrO ₂	0,02	Zr	0,000
MnO	0,04	Mn	0,001
CuO	73,31	Cu	0,913
CoO	0,02	Co	0,000
Nb ₂ O ₅	0,01	Nb	0,000
WO ₃	0,03	W	0,000
Au ₂ O	0,00	Au	0,000
Somatório			1,00

Wt %		a.p.u.f	
P ₂ O ₅	0,15	P	0,002
Na ₂ O	0,01	Na	0,000
SO ₃	0,14	S	0,002
BaO	0,20	Ba	0,001
Bi ₂ O ₃	0,00	Bi	0,000
MgO	0,08	Mg	0,002
PbO	0,00	Pb	0,000
V ₂ O ₃	0,02	V	0,000
Ag ₂ O	0,00	Ag	0,000
As ₂ O ₅	0,08	As	0,001
K ₂ O	0,00	K	0,000
Cr ₂ O ₃	0,02	Cr	0,000
CaO	0,08	Ca	0,001
Al ₂ O ₃	0,00	Al	0,000
SnO ₂	0,04	Sn	0,000
FeO	3,26	Fe	0,045
ZnO	0,06	Zn	0,001
SiO ₂	0,03	Si	0,000
TiO ₂	0,00	Ti	0,000
NiO	0,02	Ni	0,000
Ta ₂ O ₅	0,21	Ta	0,001
ZrO ₂	0,05	Zr	0,000
MnO	0,01	Mn	0,000
CuO	76,30	Cu	0,942
CoO	0,02	Co	0,000
Nb ₂ O ₅	0,02	Nb	0,000
WO ₃	0,05	W	0,000
Au ₂ O	0,00	Au	0,000
Somatório			1,00

6.4.8.2. Goethite

Os óxidos e hidróxidos de ferro encontram-se presentes na fácies mais superficial do sistema. A estequiometria das goethites é expressa por $\text{Fe}_{(1,49-1,52)}\text{O}(\text{OH})$. Foram realizadas seis análises em cristais de goethite, a partir das quais se verificou a existência de quantidades apreciáveis de óxido de cobre (CuO), com valores médios de 10,77 wt % e em alguns casos a presença de quantidades reduzidas de SiO₂, devidos à contaminação resultante da proximidade destas fases a óxidos de cobre circundantes e a grãos de quartzo, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.12:

Tabela 6.12 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das variações composicionais das goethites nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f		Wt %		a.p.u.f
P ₂ O ₅	0,05	P	0,001	P ₂ O ₅	0,01	P	0,000
Na ₂ O	0,08	Na	0,005	Na ₂ O	0,05	Na	0,003
SO ₃	0,55	S	0,012	SO ₃	0,12	S	0,003
BaO	0,08	Ba	0,001	BaO	0,07	Ba	0,001
Bi ₂ O ₃	0,07	Bi	0,001	Bi ₂ O ₃	0,00	Bi	0,000
MgO	0,22	Mg	0,010	MgO	0,27	Mg	0,011
PbO	0,03	Pb	0,000	PbO	0,00	Pb	0,000
V ₂ O ₃	0,03	V	0,001	V ₂ O ₃	0,00	V	0,000
Ag ₂ O	0,00	Ag	0,000	Ag ₂ O	0,00	Ag	0,000
As ₂ O ₅	2,30	As	0,036	As ₂ O ₅	3,16	As	0,047
K ₂ O	0,01	K	0,000	K ₂ O	0,00	K	0,000
Cr ₂ O ₃	0,00	Cr	0,000	Cr ₂ O ₃	0,04	Cr	0,001
CaO	0,83	Ca	0,016	CaO	1,15	Ca	0,020
Al ₂ O ₃	1,04	Al	0,037	Al ₂ O ₃	1,35	Al	0,045
SnO ₂	0,08	Sn	0,001	SnO ₂	0,01	Sn	0,000
FeO	59,18	Fe	1,494	FeO	63,71	Fe	1,514
ZnO	0,01	Zn	0,000	ZnO	0,00	Zn	0,000
SiO ₂	3,93	Si	0,119	SiO ₂	3,57	Si	0,101
TiO ₂	0,00	Ti	0,000	TiO ₂	0,00	Ti	0,000
NiO	0,27	Ni	0,007	NiO	0,28	Ni	0,006
Ta ₂ O ₅	0,19	Ta	0,002	Ta ₂ O ₅	0,07	Ta	0,001
ZrO ₂	0,12	Zr	0,002	ZrO ₂	0,02	Zr	0,000
MnO	0,26	Mn	0,007	MnO	0,29	Mn	0,007
CuO	10,71	Cu	0,244	CuO	10,81	Cu	0,232
CoO	0,16	Co	0,004	CoO	0,17	Co	0,004
Nb ₂ O ₅	0,11	Nb	0,001	Nb ₂ O ₅	0,18	Nb	0,002
WO ₃	0,00	W	0,000	WO ₃	0,00	W	0,000
Au ₂ O	0,05	Au	0,000	Au ₂ O	0,01	Au	0,000
Somatório			2,00	Somatório			2,00

6.4.8.3. Calcocite

As treze análises realizadas em grãos de calcocite (Anexo V) são expressas pela seguinte estequiometria Cu_(1,94-2,00)S_(0,99-1,06). Os valores de Cu analisados nas calcocites apresentam uma amplitude de aproximadamente 8 %. Isto deve-se provavelmente à existência de microinclusões de outras fases com Cu, não detectáveis à microsonda, visto que as análises apresentam geralmente totais superiores a 100 %. Foram analisadas quantidades apreciáveis de Au (até 670 ppm) e Ag (até 830 ppm), estes resultados encontram-se na Figura 6.15.

Tabela 6.13 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análise representativa da composição das calcocites nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f
Pb	0,06	Pb	0,000
Au	0,05	Au	0,000
Ag	0,05	Ag	0,001
In	0,01	In	0,000
Sn	0,03	Sn	0,000
S	20,78	S	1,048
Zn	0,11	Zn	0,003
Sb	0,01	Sb	0,000
Co	0,03	Co	0,001
Te	0,02	Te	0,000
Cu	76,46	Cu	1,946
Somatório			3,00

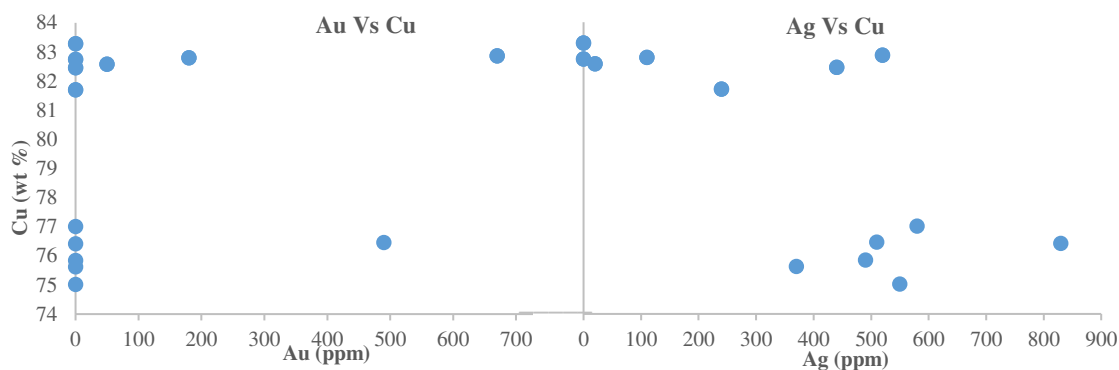


Figura 6.15 – Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de calcocite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).

6.4.8.4. Calcopirite

Os resultados obtidos nas treze análises realizadas em grãos de calcopirite traduzem-se pela seguinte estequiometria $\text{Cu}_{(0,98-1,02)}\text{Fe}_{(0,98-1,01)}\text{S}_{(1,99-2,01)}$, muito próximo da composição ideal. Dos elementos traço presentes destaca-se o Au que pontualmente pode atingir 630 ppm (Figura 6.16). Na tabela seguinte apresentam-se composições representativas das calcopirites analisadas.

Tabela 6.14 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das composições das calcopirites nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f
Bi	0,07	Bi	0,001
Ga	0,00	Ga	0,000
Pb	0,00	Pb	0,000
Au	0,00	Au	0,000
Ag	0,00	Ag	0,000
Ge	0,04	Ge	0,001
Cd	0,01	Cd	0,000
Mo	0,02	Mo	0,000
In	0,02	In	0,000
As	0,23	As	0,006
Sn	0,06	Sn	0,001
S	35,12	S	2,012
Ni	0,00	Ni	0,000
Se	0,00	Se	0,000
Zn	0,08	Zn	0,002
Fe	30,14	Fe	0,991
Sb	0,09	Sb	0,001
Mn	0,01	Mn	0,000
Co	0,01	Co	0,000
Te	0,00	Te	0,000
Cu	34,04	Cu	0,984
Somatório			4,00

	Wt %		a.p.u.f
Bi	0,00	Bi	0,000
Ga	0,03	Ga	0,001
Pb	0,05	Pb	0,000
Au	0,03	Au	0,000
Ag	0,00	Ag	0,000
Ge	0,04	Ge	0,001
Cd	0,00	Cd	0,000
Mo	0,06	Mo	0,001
In	0,01	In	0,000
As	0,20	As	0,005
Sn	0,08	Sn	0,001
S	35,04	S	2,010
Ni	0,00	Ni	0,000
Se	0,00	Se	0,000
Zn	0,01	Zn	0,000
Fe	30,15	Fe	0,993
Sb	0,06	Sb	0,001
Mn	0,01	Mn	0,000
Co	0,02	Co	0,001
Te	0,01	Te	0,000
Cu	34,01	Cu	0,985
Somatório			4,00

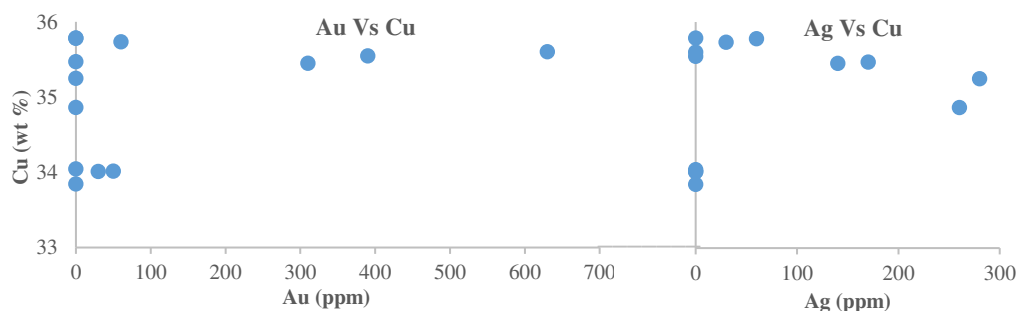


Figura 6.16 - Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de calcopirite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).

6.4.8.5. Pirite

As trinta e duas análises realizadas em grãos de pirite da mina de Miguel Vacas apresentam a seguinte estequiometria $\text{Fe}_{(0,93-1,02)}\text{S}_{(1,95-2,06)}$. As pirites analisadas apresentam, pontualmente, quantidades traço de ouro e prata (Figura 6.17). Também se observa a existência de quantidades menores de cobalto com teores máximos de 0,5 %. Na Tabela 6.15 encontram-se as composições representativas dos dois tipos de pirites.

Tabela 6.15 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das composições das pirites nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f
Bi	0,00	Bi	0,000
Ga	0,01	Ga	0,000
Pb	0,00	Pb	0,000
Au	0,07	Au	0,000
Ag	0,02	Ag	0,000
Ge	0,00	Ge	0,000
Cd	0,00	Cd	0,000
Mo	0,00	Mo	0,000
In	0,02	In	0,000
As	0,04	As	0,001
Sn	0,00	Sn	0,000
S	53,12	S	2,003
Ni	0,00	Ni	0,000
Se	0,00	Se	0,000
Zn	0,03	Zn	0,001
Fe	45,79	Fe	0,992
Sb	0,02	Sb	0,000
Mn	0,03	Mn	0,001
Co	0,08	Co	0,002
Te	0,00	Te	0,000
Cu	0,03	Cu	0,000
Somatório			3,00

	Wt %		a.p.u.f
Bi	0,00	Bi	0,000
Ga	0,00	Ga	0,000
Pb	0,00	Pb	0,000
Au	0,00	Au	0,000
Ag	0,00	Ag	0,000
Ge	0,00	Ge	0,000
Cd	0,00	Cd	0,000
Mo	0,01	Mo	0,000
In	0,04	In	0,000
As	0,03	As	0,001
Sn	0,05	Sn	0,001
S	53,17	S	1,995
Ni	0,01	Ni	0,000
Se	0,02	Se	0,000
Zn	0,04	Zn	0,001
Fe	46,01	Fe	0,991
Sb	0,03	Sb	0,000
Mn	0,01	Mn	0,000
Co	0,51	Co	0,010
Te	0,03	Te	0,000
Cu	0,02	Cu	0,000
Somatório			3,00

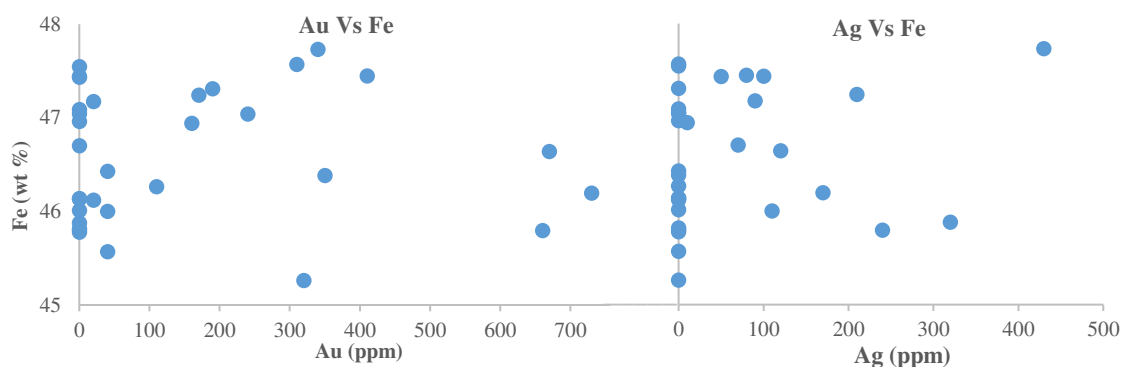


Figura 6.17 - Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de pirite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).

6.4.8.6. Arsenopirite

Foram realizadas quatro análises pontuais quantitativas a cristais de arsenopirite. A estequiometria do conjunto das arsenopirites analisadas da mina de Miguel Vacas é dada por $\text{Fe}_{(1,02-1,03)}\text{As}_{(0,77-0,84)}\text{S}_{(1,12-1,20)}$. É de notar a existência menor de antimônio e quantidades traço de prata e ouro (Figura 6.18). As composições representativas das arsenopirites analisadas encontram-se na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 - Valores em wt % das concentrações em óxidos e a.p.u.f dos elementos presentes em lâminas delgadas polidas de amostras da mina de Miguel Vacas. Análises representativas das composições das arsenopirites nas amostras.

	Wt %		a.p.u.f		Wt %		a.p.u.f
Bi	0,10	Bi	0,001	Bi	0,00	Bi	0,000
Ga	0,00	Ga	0,000	Ga	0,00	Ga	0,000
Pb	0,00	Pb	0,000	Pb	0,15	Pb	0,001
Au	0,00	Au	0,000	Au	0,07	Au	0,001
Ag	0,06	Ag	0,001	Ag	0,00	Ag	0,000
Ge	0,00	Ge	0,000	Ge	0,00	Ge	0,000
Cd	0,00	Cd	0,000	Cd	0,04	Cd	0,001
Mo	0,00	Mo	0,000	Mo	0,00	Mo	0,000
In	0,01	In	0,000	In	0,01	In	0,000
As	37,56	As	0,773	As	37,07	As	0,768
Sn	0,00	Sn	0,000	Sn	0,00	Sn	0,000
S	24,96	S	1,200	S	24,44	S	1,182
Ni	0,05	Ni	0,001	Ni	0,04	Ni	0,001
Se	0,00	Se	0,000	Se	0,00	Se	0,000
Zn	0,06	Zn	0,002	Zn	0,00	Zn	0,000
Fe	36,82	Fe	1,016	Fe	37,02	Fe	1,028
Sb	0,43	Sb	0,005	Sb	1,39	Sb	0,018
Mn	0,04	Mn	0,001	Mn	0,00	Mn	0,000
Co	0,00	Co	0,000	Co	0,02	Co	0,001
Te	0,02	Te	0,000	Te	0,00	Te	0,000
Cu	0,00	Cu	0,000	Cu	0,00	Cu	0,000
Somatório			3,00	Somatório			3,00

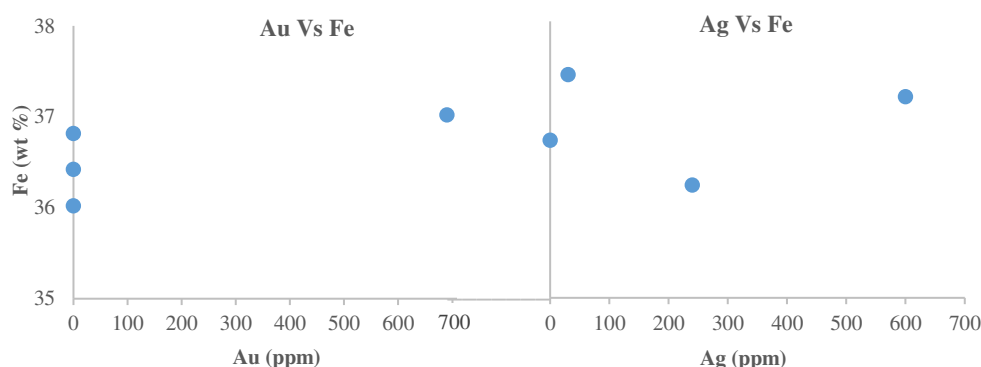


Figura 6.18 - Valores de de Au e Ag vs Cu, de análises realizadas em grãos de arsenopirite. Valores reportados em ppm (Au e Ag) e wt % (Cu).

6.5. Análises Isotópicas de C e O

Neste ponto, apresentam-se os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras analisadas por espectrometria de massa de razões isotópicas (IRMS). As sequências de análise foram realizadas utilizando sempre o padrão internacional (NBS-19), entre duas amostras (“bracketing”). Nesta técnica a correção da deriva (“drift”) entre amostras permite a obtenção de resultados finais de valores de δ mais próximos do valor verdadeiro. Para cada par de amostras, foi efetuada a correção do “drift” ao longo do tempo, através das regressões lineares obtidas pelos valores de δ dos padrões que os interpolam.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras serão reportados na escala VPDB e VSMOW, respetivamente, de acordo com as recomendações de IUPAC (Kim *et al.*, 2015). Como critério de aceitação/rejeição utilizou-se o valor do desvio padrão entre replicados $\leq 0,1 \text{ ‰}$.

6.5.1. Estudo do tempo de reação de dolomite com H_3PO_4

O protocolo de reação para carbonatos de cálcio já se encontra implementado no Laboratório de Isótopos Estáveis do Departamento de Geologia da Universidade de Lisboa. No entanto, para a análise das razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de dolomite foi necessário estudar o tempo de reação com o ácido fosfórico, para garantir o tempo mínimo a partir qual os valores das razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ se mantêm constantes. Note-se que a cinética da reação para cada espécie de carbonato é diferente e depende da temperatura (ver subcapítulos 4.1, 4.2 e 5.6), pelo que poderia provocar um fracionamento do tipo destilação de Rayleigh. De acordo com a literatura os tempos de reação utilizados para dolomite variam entre 20 minutos (Matsumoto e Masuda, 1987) a 240 horas (Pleydell *et al.*, 1990)

Foram selecionadas duas amostras de dolomite, uma dolomite ferrífera de Miguel Vacas e uma dolomite proveniente de Marrocos (DOLM), as quais foram analisadas com os tempos de reação de 30 e 50 minutos (Anexo VI). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e $\Delta \delta^{13}\text{C}$ e $\Delta \delta^{18}\text{O}$, (Δ é a diferença entre os valores obtidos) para as amostras de dolomite de Marrocos (DOLM) e de Miguel Vacas (MV10-13), com tempos de reação de 30 e 50 minutos.

Amostras	Razão	30'	50'	Δ 30'-50'
DOLM	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	+5,61	+5,64	0,03
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-1,04	-0,94	0,10
MV10-13	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	+3,04	+3,08	0,04
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-0,16	-0,12	0,04

Verifica-se que a diferença isotópica em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para as 2 amostras de dolomite analisadas, considerando os 30 e 50 min de reação, é inferior ao erro do método ($\leq 0,1$ ‰ - critério de aceitação). De modo a garantir uma margem de segurança, adotou-se como protocolo um tempo de reação de 35 minutos.

6.5.2. Espectrometria de massa de razões isotópicas de amostras de carbonatos

Neste ponto serão apresentados os resultados das razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, obtidos para as amostras de calcite e dolomite estudadas neste trabalho. O ponto 6.5.2.1 destina-se às amostras da mina de Miguel Vacas, os pontos seguintes abordam amostras carbonatadas de outros locais em estudo (Anexo VII) e as amostras de “padrões internos” (previamente referidas na Figura 5.1).

6.5.2.1. Mina de Miguel Vacas

Apesar de todo o trabalho preparatório na separação e caracterização de calcites, dolomites e siderites de Miguel Vacas, a ocorrência de problemas técnicos não permitiu desenvolver o método de análise de siderites, pelo que apenas foram analisadas isotopicamente calcites e dolomites.

As amostras de calcite de Miguel Vacas (CMV) pertencem à sondagem MV6, que é marcada pela existência de duas gerações de calcite, a mais tardia preenchendo fraturas e espaços abertos na calcite de primeira geração.

Existe maior número de amostras de dolomite pertencentes à mina de Miguel Vacas (DMV) do que de calcite. Estas amostras exibem uma grande variabilidade isotópica, tanto em $\delta^{13}\text{C}$ como em $\delta^{18}\text{O}$ (Tabela 6.18; Figura 6.19), com uma amplitude de valores aproximadamente de 7 ‰ e 6 ‰, para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, respetivamente. Todos os valores do desvio padrão estão dentro dos critérios de aceitação ($<0,1$ ‰), à exceção da amostra de calcite MV6-3 2G. Devido à quantidade reduzida desta amostra não foi possível repetir a análise.

Tabela 6.18 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcite e dolomite da mina de Miguel Vacas, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respectivamente.

Amostras de calcite	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
MV6-3 2G (100,0m)	-7,47	0,16	+23,61	0,02
MV6-3 1G (100,0m)	+0,85	0,004	+16,87	0,04
Amostras de dolomite	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
MV9-6 (210,4 m)	+0,07	0,03	+30,43	0,03
MV9-17 (276,2 m)	+0,55	0,09	+25,20	0,02
MV10-3 (170,6 m)	-0,51	0,01	+29,95	0,08
MV10-8 (187,1 m)	-1,05	0,02	+25,86	0,02
MV10-13 (218,3 m)	-0,30	0,10	+30,40	0,001
MV12-2 (201,6 m)	-1,54	0,08	+27,13	0,06
MV14-7 (196,7 m)	+2,53	0,07	+26,17	0,003
MV16-4 (248,2 m)	+3,50	0,03	+25,83	0,03
MV20-3 (134,4 m)	-3,55	0,07	+24,78	0,05
MV20-11 (158,6 m)	-2,40	0,04	+24,99	0,06

Os dados isotópicos definem duas famílias de amostras, tanto de calcite como de dolomite, distinguíveis através das diferenças de valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, como se pode constatar na Tabela 6.18 e na Figura 6.19.

A calcite tardia está enriquecida em $\delta^{18}\text{O}$ e empobrecida em $\delta^{13}\text{C}$ relativamente à calcite mais precoce.

O primeiro conjunto de dolomites, constituído pelas amostras MV9-6, MV 10-3 e MV 10-13, apresenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais elevados e homogêneos, entre os +30,40 e +30,54 ‰, e valores de $\delta^{13}\text{C}$ a variar entre -0,31 e +0,07 ‰. Esta assinatura isotópica é semelhante à assinatura isotópica dos calcários marinhos paleozoicos ($\delta^{13}\text{C} = 0$ ‰ e $\delta^{18}\text{O} = +30,6$ ‰; Popp *et al.*, 1986). O segundo conjunto de dolomites é caracterizado por uma maior dispersão isotópica, principalmente do $\delta^{13}\text{C}$, com valores a variar entre -3,55 e +3,50 ‰ e, valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais baixos, variando entre +24,78 ‰ e +27,13 ‰.

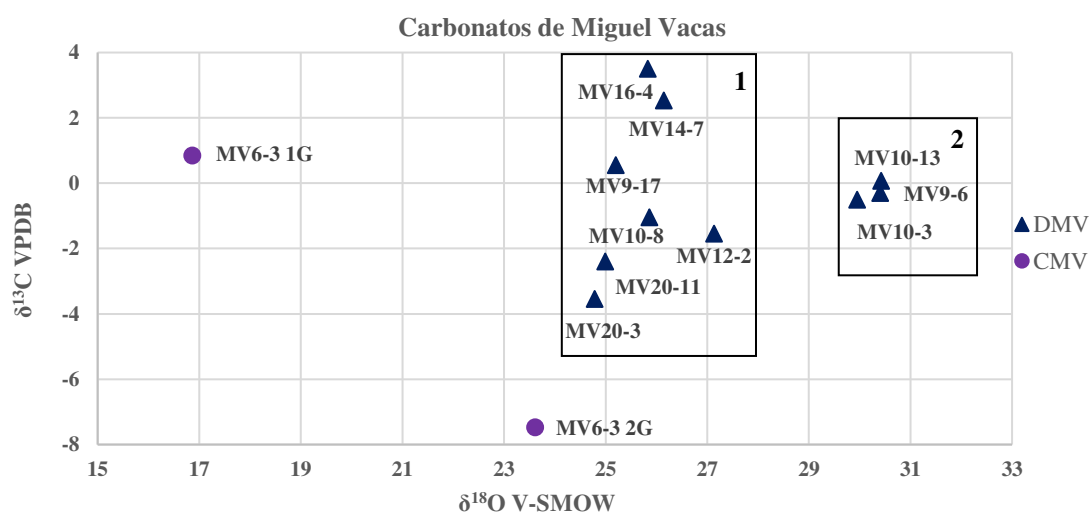


Figura 6.19 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcite e dolomite da mina de Miguel Vacas com respetivas referências. Valores apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respectivamente.

6.5.2.2. Amostras de carbonatos de vários contextos geológicos

Este ponto destina-se à apresentação dos resultados das análises de espectrometria de massa de razões isotópicas das amostras de carbonatos de vários contextos geológicos (Anexo VII), calcites do complexo carbonatítico do Bailundo, calcites do maciço calcário estremenho (Valverde) e de uma pedreira de calcários (Casal Farto). Para além das anteriores foi também analisada uma dolomite da mina da Panasqueira.

6.5.2.2.1. Complexo carbonatítico do Bailundo

Com exceção da amostra B12, mais enriquecida em ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = +12,23 \text{ ‰}$) e ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} = -4,25 \text{ ‰}$), as amostras de calcite provenientes do complexo carbonatítico do Bailundo (CB) apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ muito semelhantes (Tabela 6.19; Figura 6.20). Esta assinatura isotópica, $\delta^{13}\text{C}$ entre $-5,19 \text{ ‰}$ e $-4,98 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O}$ entre $+7,75 \text{ ‰}$ e $+8,3 \text{ ‰}$, é semelhante à assinatura isotópica do padrão internacional secundário NBS-18 ($\delta^{13}\text{C} = -5,01 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = +7,8 \text{ ‰}$), também ele uma calcite de um carbonatito (carbonatito de Fen na Noruega).

Tabela 6.19 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcite do complexo carbonatítico do Bailundo, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
B12	-4,25	0,03	+12,23	0,01
B1A	-4,98	0,002	+8,56	0,01
B0	-5,19	0,003	+7,75	0,01
B14	-5,05	0,02	+8,20	0,06
B18	-5,19	0,04	+8,23	0,004
B6	-5,19	0,04	+8,31	0,11

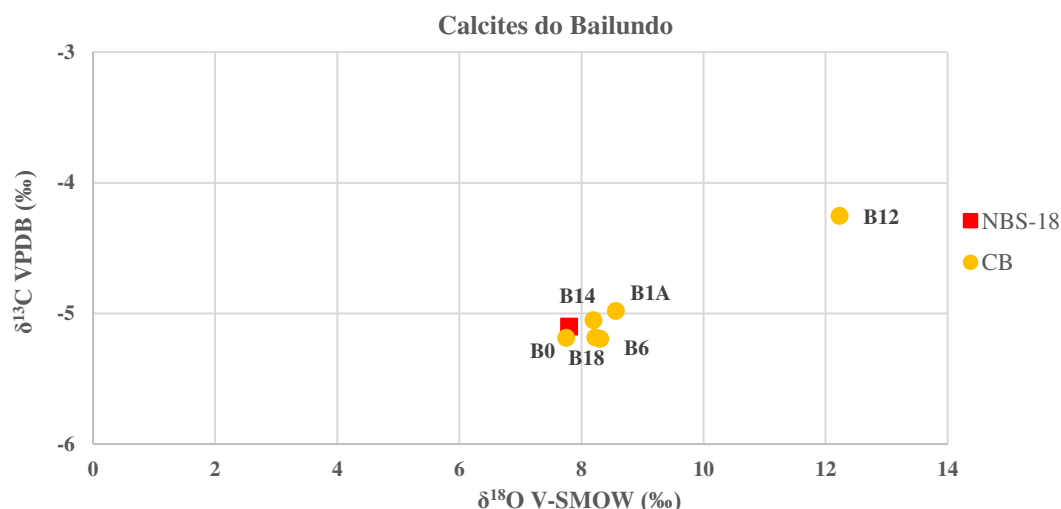


Figura 6.20 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcite do Complexo Carbonatítico do Bailundo, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.

6.5.2.2.2. Calcários de Valverde

As amostras de calcite de Valverde (CVV) são provenientes do Maciço Calcário Estremenho. As amostras VEL1-21, VEL1-25, VEL1-26, VEL1-27 e VEL1-29 experienciaram alteração hidrotermal e apresentam disseminações de sulfuretos (pirite). Os resultados obtidos para este grupo de amostras traduzem-se pelos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ apresentados na Tabela 6.20 e representados na Figura 6.21. Este conjunto de amostras apresenta dispersão de resultados de $+3,46 \text{ ‰}$ em $\delta^{13}\text{C}$ e de $+5,06 \text{ ‰}$ em $\delta^{18}\text{O}$.

Tabela 6.20 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcários de Valverde, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
VEL1-19	+0,03	0,03	+25,25	0,05
VEL1-20	+1,78	0,03	+25,57	0,03
VEL1-22	+0,67	0,08	+26,84	0,09
VEL1-25	-0,21	0,03	+22,18	0,05
VEL1-21	+2,93	0,04	+22,18	0,04
VEL1-29	+3,24	0,01	+24,20	0,03
VEL1-26	+1,86	0,02	+23,29	0,01
VEL1-27	+2,65	0,04	+26,55	0,04

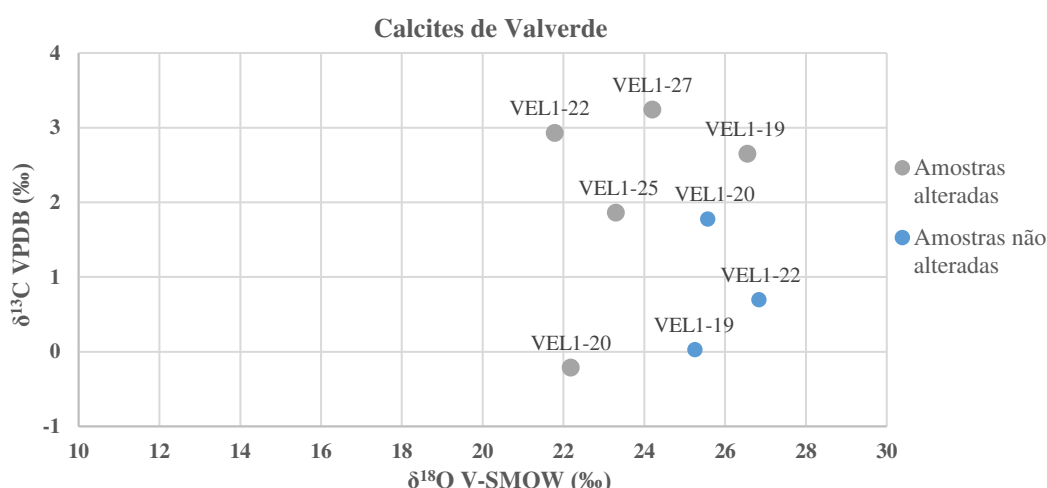


Figura 6.21 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcite de Valverde, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.

6.5.2.2.3. Calcários de Casal Farto

As duas amostras provenientes da pedreira de calcários de Casal Farto (CCF) apresentavam a particularidade de terem cores distintas (amostra C – creme, amostra A – azul). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.21 e a sua projeção na Figura 6.22.

Tabela 6.21 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de calcários de Casal Farto. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
C47	+1,94	0,02	+25,79	0,01
A15	+1,91	0,05	+25,88	0,05

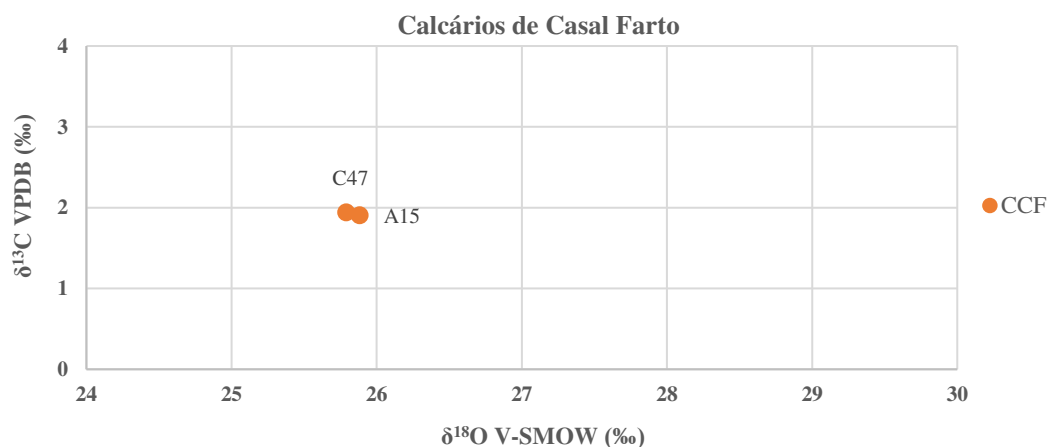


Figura 6.22 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de calcários de Casal Farto, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.

Estas amostras apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ muito semelhantes, com valores médios de +1,93 ‰ e +25,84 ‰, respetivamente. A variabilidade dos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ é muito baixa, sendo de +0,03 ‰ e +0,09 ‰, respetivamente.

6.5.2.2.4. Mina da Panasqueira

Foram analisadas duas amostras de dolomite provenientes da mina da Panasqueira (DPAN). Os resultados obtidos para estas amostras podem observar-se na Figura 6.23 e Tabela 6.22.

Tabela 6.22 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras de dolomite da mina da Panasqueira, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
PN CB2	-3,67	0,02	+28,99	0,09
PN CB1	-7,37	0,03	+31,63	0,05

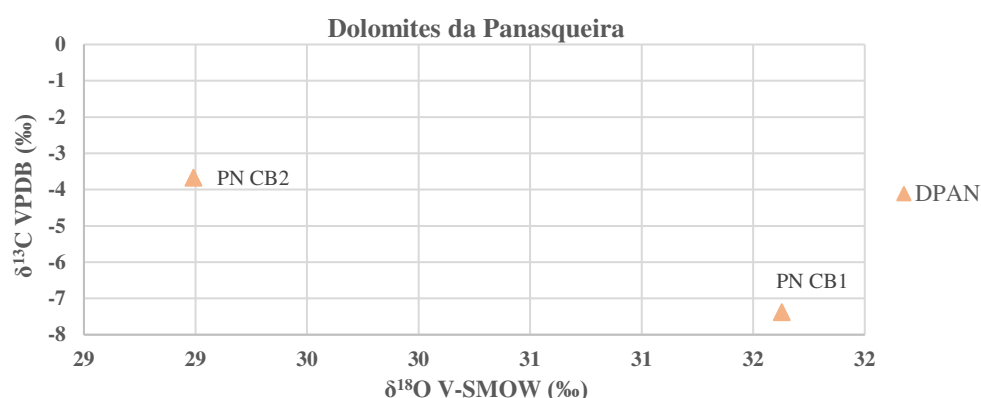


Figura 6.23 - Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do conjunto de amostras de dolomite da mina da Panasqueira, apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.

Os resultados obtidos para a dolomite da mina da Panasqueira mostram uma variabilidade significativa de valores, com valores mínimos e máximos para $\delta^{13}\text{C}$ de, -7,37 ‰ e -3,67 ‰ e para $\delta^{18}\text{O}$ de +28,99 ‰ e +31,63 ‰.

6.5.2.3. Outros Carbonatos. Estudo de viabilidade como padrões isotópicos internos

Dada a pouca disponibilidade de padrões para análise isotópica de carbonatos, estudaram-se de forma mais intensiva um conjunto de amostras carbonatadas (calcite e dolomite, Figura 8.1), com a finalidade de serem utilizadas como “padrões internos” do LIE. Por constrangimentos técnicos não foi possível realizar o mesmo tipo de estudo de viabilidade para siderite e magnesite. Selecionou-se uma amostra de Cala (calcite), duas amostras de Neves Corvo (calcite e dolomite) e adquiriu-se comercialmente uma amostra de dolomite de Marrocos.

Aos resultados (Anexo VII) foi aplicada análise estatística descritiva, usando o software Isoplot versão 4.15.

6.5.2.3.1. Calcite da mina de Cala (CCAL)

Foram analisados 24 replicados de uma amostra de calcite de Cala, para os quais se obteve os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da Tabela 6.23, após análise estatística para deteção de valores anómalos (para um nível de confiança 99 %). Os gráficos da Figura 6.24 - A e B representam o valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (linha a cheio) após rejeição dos valores anómalos assinalados.

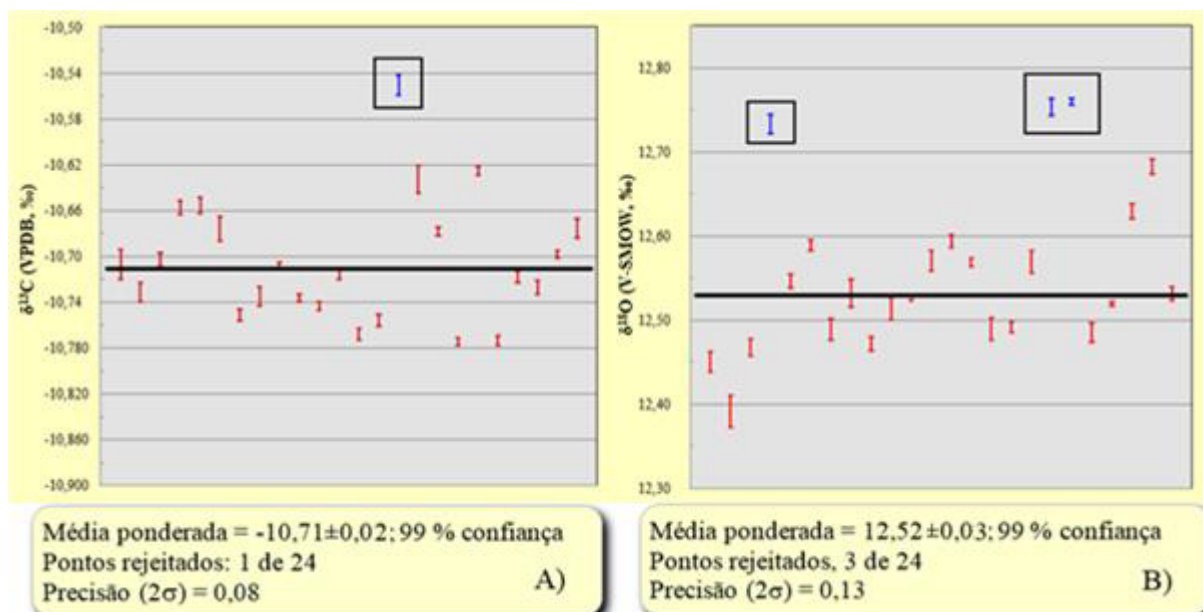


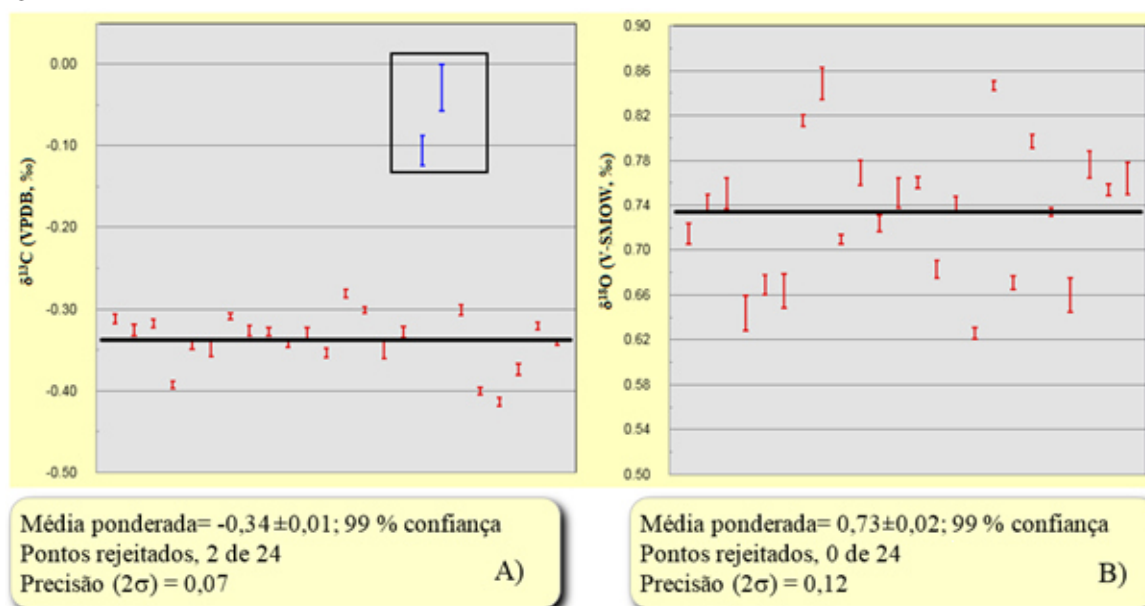
Figura 6.24 – Parâmetros de estatística descritiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de calcite da mina de Cala valores apresentados na escala VPDB para $\delta^{13}\text{C}$ e V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$. Figura A) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, com valor anômalo assinalado e média ponderada representada através de uma linha a cheio. Figura B) Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$, com representação dos valores anômalos e média ponderada.

Tabela 6.23 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, erro e desvios padrão (σ) obtidos para a amostra de calcite do depósito de Cala (CCAL), valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)
-10,71	$\pm 0,02$	0,04	+12,53 ‰	$\pm 0,03$	0,07

6.5.2.3.2. Calcite da Mina de Neves Corvo (CNC)

Foram analisados 24 replicados de calcite (CNC) e 4 replicados de dolomite (DNC), aplicando as condições e métodos usados nas amostras anteriormente referidas. A análise estatística descritiva encontra-se representada na Figura 6.25, para as amostras de calcite (Figura 6.25 - A e B) e dolomite (Figura 6.25 - C e D).



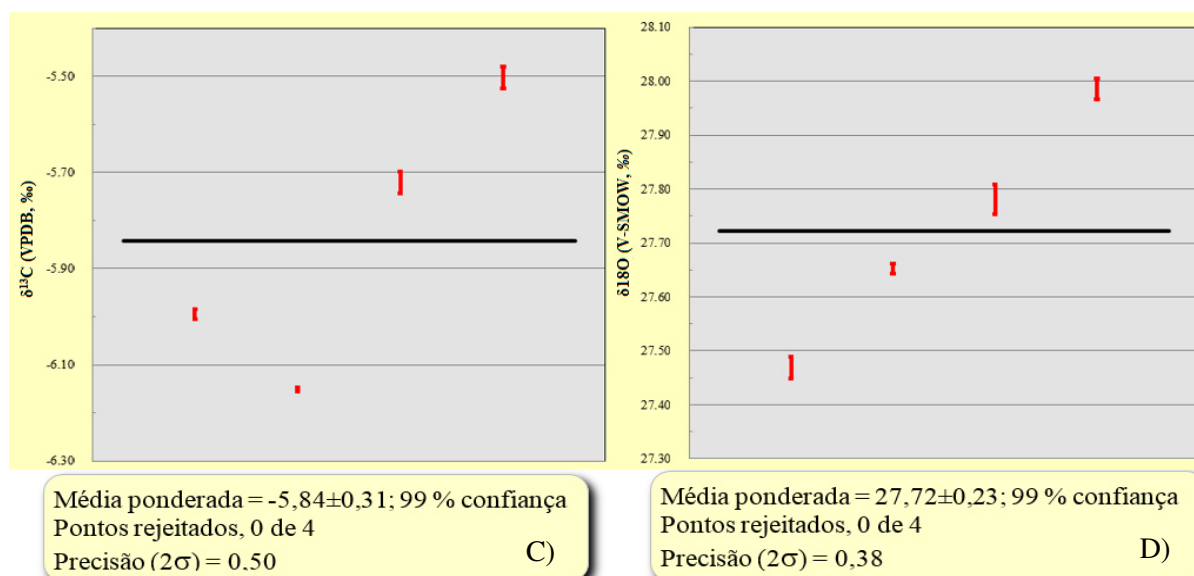


Figura 6.25 – Parâmetros de estatística descritiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de calcite (A e B) e dolomite (C e D) da mina de Neves Corvo, valores apresentados na escala VPDB para $\delta^{13}\text{C}$ e V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$. Figura A e B) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de calcite, com valores anómalos assinalados a azul e média ponderada representada através de uma linha a cheio. Figura C e D) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de dolomite, com representação da média ponderada.

Os valores obtidos para os carbonatos da mina de Neves Corvo apresentam-se na Tabela 6.24, com os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, os erros e os desvios padrão (σ) associados às análises, respetivamente:

Tabela 6.24 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, erro e desvios padrão (σ) obtidos para as amostras CNC e DNC, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

Amostra de calcite (CNC)					
$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)
-0,34	$\pm 0,01$	0,03	+0,73 ‰	$\pm 0,02$	0,06
Amostra de dolomite (DNC)					
$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)
-5,84	$\pm 0,31$	0,25	+27,72	$\pm 0,23$	0,19

Os valores obtidos para as amostras de dolomite da mina de Neves Corvo (DNC) têm precisões inferiores às aceitáveis ($>0,1\%$, para um σ). A amostra é muito heterogénea, com valores de desvio padrão (σ) em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de 0,25 ‰ e 0,19 ‰, respetivamente. A amostra apresenta um excesso de cálcio sistemático nas análises por microsonda eletrónica. Contudo a análise de DRX efetuada no laboratório Hércules da Universidade de Évora indica tratar-se de dolomite pura. Não é de descartar a presença de microinclusões de uma fase de cálcio amorfa.

6.5.2.3.3. Dolomite de Marrocos (DOLM)

Foram analisados 4 duplicados da amostra de dolomite de Marrocos, tendo sido realizada a análise estatística descritiva dos valores obtidos, apresentados na Figura 6.27.

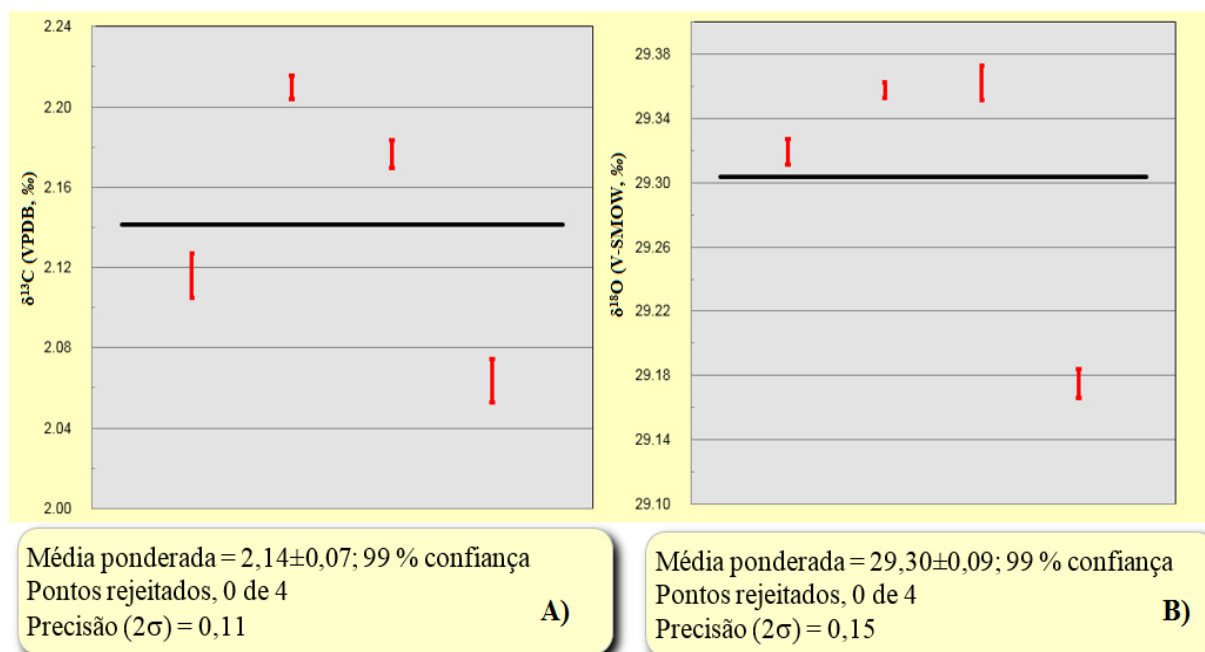


Figura 6.26 - Parâmetros de estatística descritiva dos dados das amostras de dolomite de Marrocos, valores apresentados na escala VPDB para $\delta^{13}\text{C}$ e V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$. Figura A) Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e média ponderada representada através de uma linha a cheio. Figura B) Projeção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e representação da média ponderada.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para as amostras de dolomite de Marrocos têm uma variabilidade de aproximadamente 0,15 ‰ e de 0,19 ‰, respectivamente. O valor máximo e mínimo de $\delta^{13}\text{C}$ neste conjunto de análises foi de aproximadamente +2,21 ‰ e de +2,06 ‰, respectivamente, enquanto que para $\delta^{18}\text{O}$ foi de aproximadamente +29,36 ‰ e de +29,17 ‰.

Os valores obtidos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para a amostra de dolomite de Marrocos são apresentados na Tabela 6.25, com os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e erro e desvio padrão (σ), respectivamente.

Tabela 6.25 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, erro e desvios padrão (σ) obtidas para as amostras de dolomite de Marrocos. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respectivamente.

$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	Erro (‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)	Erro (‰)	σ (‰)
+2,14 ‰	±0,07	0,06	+29,30 ‰	±0,09	0,08

7. Discussão

Este capítulo encontra-se dividido em três pontos. O primeiro ponto incide no desenvolvimento de rotinas analíticas de espectrometria de massa de razões isotópicas de C e O em dolomite, e avaliação de potenciais “padrões internos”, nomeadamente para calcite e dolomite. O segundo ponto discute os dados obtidos para os vários contextos geológicos, incluindo os “padrões internos”, onde foi possível caracterizar alguns processos metalogenéticos. O terceiro ponto faz uso da modelação geoquímica para discorrer sobre as condições e os processos envolvidos nos diferentes sistemas, nomeadamente estimativa da temperatura e composição dos fluidos, bem como das razões água/rocha.

7.1. Rotinas analíticas de espectrometria de massa de razões isotópicas em carbonatos

A análise de carbonatos de Ca (calcite e aragonite) no LIE já se encontra rotinada. Neste trabalho procurou-se implementar a mesma metodologia para análise de dolomites. Do estudo da reação da dolomite com o ácido fosfórico, chegou-se a um tempo de reação de 35 min a 70°C com uma precisão inferior a 0,1 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, comparável com a rotina para carbonatos de Ca. Duas amostras de calcite (CCAL – Cala; CNC – Neves Corvo) e duas amostras de dolomite (DNC - Neves Corvo) DOLM – Marrocos) foram estudadas como potenciais “padrões internos”. A assinatura isotópica dessas amostras está sumarizada na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Amostras de calcite e dolomite analisadas por espectrometria de massa de razões isotópicas de carbono e oxigênio com possibilidade de serem utilizadas futuramente pelo LIE.

Amostras de calcite				
Cala	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
CCAL	-10,71	0,04	+12,53	0,07
Neves Corvo	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
CNC	-0,34	0,03	+0,73	0,06
Amostras de dolomite				
Neves Corvo	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
DNC	-5,84	0,25	+27,72	0,19
Marrocos	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
DOLM	+2,14	0,06	+29,30	0,08

Quer do ponto de vista químico (pontos 6.2 e 6.4) quer do ponto de vista isotópico, as calcites CCAL e CNC são bastante homogêneas e apresentam um potencial elevado para constituírem “padrões internos” do LIE na análise isotópica de calcites. Note-se ainda a variação de cerca de 10 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e de 12 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ o que aumentará a precisão das retas de calibração.

No caso das dolomites, apenas a amostra DOLM tem a homogeneidade necessária de um potencial “padrão interno”. A amostra de Neves Corvo (DNC), mostrou ser heterógena, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista isotópico, devido muito provavelmente à existência de microinclusões de fases amorfas de Ca. Sendo assim, a amostra DNC deve ser descartada como potencial “padrão interno”.

Devido ao número insuficiente de análises isotópicas das amostras de dolomite, não é possível caracterizar isotopicamente as mesmas, de um modo fiável.

7.2. Caracterização de carbonatos de vários contextos geológicos

A Tabela 7.2 resume os dados isotópicos para cada um dos grupos de amostras analisadas, à exceção das amostras de “padrões internos” apresentados anteriormente (Tabela 7.1).

Tabela 7.2 - Resultados de todas as amostras de calcite e dolomite analisadas por espectrometria de massa de razões isotópicas de carbono e oxigênio. Valores reportados nas escalas VPDB e V-SMOW, respetivamente.

Amostras de calcite				
Miguel Vacas	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
MV6-3 2G	-7,47	0,16	+23,61	0,02
MV6-3 1G	+0,85	0,004	+16,87	0,04
Bailundo	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
B12	-4,25	0,03	+12,23	0,01
B1A	-4,98	0,002	+8,56	0,01
B0	-5,19	0,003	+7,75	0,01
B14	-5,05	0,02	+8,20	0,06
B18	-5,19	0,04	+8,23	0,004
B6	-5,19	0,04	+8,31	0,11
Valverde	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
VEL1-19	+0,03	0,03	+25,25	0,05
VEL1-20	+1,78	0,03	+25,57	0,03
VEL1-22	+0,67	0,08	+26,84	0,09
VEL1-25	-0,21	0,03	+22,18	0,05
VEL1-21	+2,93	0,04	+22,18	0,04
VEL1-29	+3,24	0,01	+24,20	0,03
VEL1-26	+1,86	0,02	+23,29	0,01
VEL1-27	+2,65	0,04	+26,55	0,04
Pedreira	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
C47	+1,94	0,02	+25,79	0,01
A15	+1,91	0,05	+25,88	0,05
Amostras de dolomite				
Miguel Vacas	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
MV9-6	+0,07	0,03	+30,43	0,03
MV9-17	+0,55	0,09	+25,20	0,02
MV10-3	-0,51	0,01	+29,95	0,08
MV10-8	-1,05	0,02	+25,86	0,02
MV10-13	-0,30	0,10	+30,40	0,001
MV12-2	-1,54	0,08	+27,13	0,06
MV14-7	+2,53	0,07	+26,17	0,003
MV16-4	+3,50	0,03	+25,83	0,03
MV20-3	-3,55	0,07	+24,78	0,05
MV20-11	-2,40	0,04	+24,99	0,06
Panasqueira	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB, ‰)	σ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)	σ (‰)
PN CB2	-3,67	0,02	+28,99	0,09
PN CB1	-7,37	0,03	+31,63	0,05

Na projeção gráfica dos valores $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ das amostras (Figura 7.1), pode observar-se uma grande dispersão de valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ entre amostras de contextos diferentes ou mesmo entre amostras provenientes do mesmo sistema.

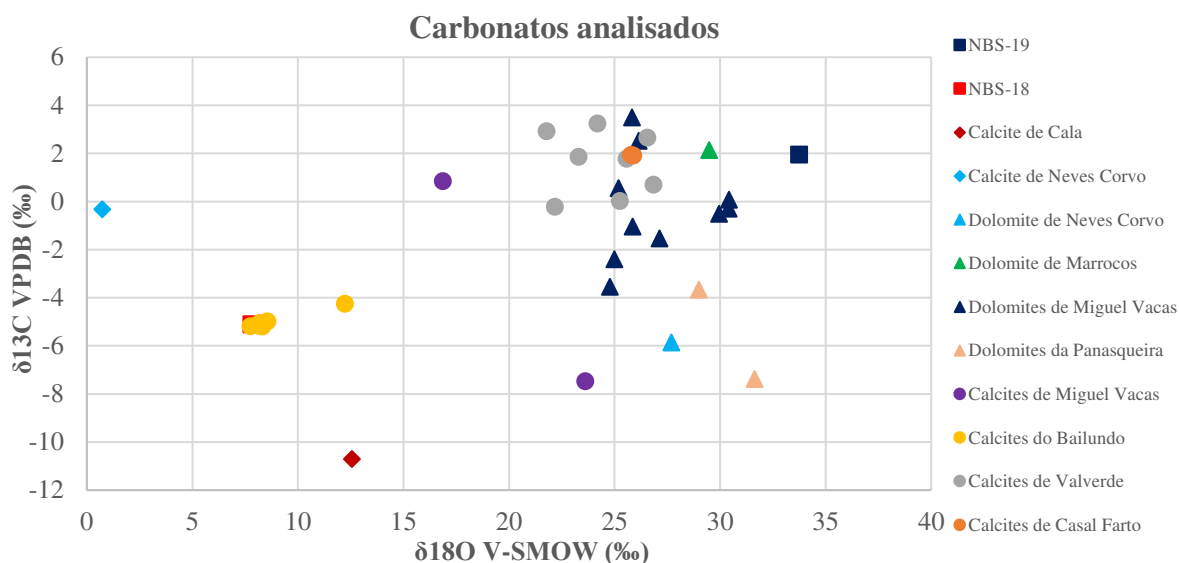


Figura 7.1 – Projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de calcite e dolomite analisadas via IRMS-DI. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.

Os valores obtidos para as amostras de carbonatos de Miguel Vacas denunciam dois grupos de amostras de dolomite e duas amostras de calcite com valores díspares, nos quais a amostra MV6-3 1G apresenta valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos de 0 ‰, tendo provavelmente sido gerada com contribuição significativa de fluidos de derivação meteórica. O primeiro conjunto de dolomites apresenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais elevados e homogêneos, entre +30,40 e +30,54 ‰, e valores de $\delta^{13}\text{C}$ a variar entre -0,31 e +0,07 ‰. Esta assinatura isotópica, como já foi referido anteriormente, é comparável com assinatura isotópica de calcários marinhos paleozoicos ($\delta^{13}\text{C} = 0$ ‰ e $\delta^{18}\text{O} = 30,6$ ‰; Popp *et al.*, 1986). No entanto, segundo Aleksandrov (1998), dolomites com valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos de 0 ‰ e de $\delta^{18}\text{O}$ em torno dos +30 ‰, correspondem a uma geração tardia, normalmente de mais baixa temperatura. O segundo grupo de amostras de dolomite apresenta uma amplitude de valores de $\delta^{18}\text{O}$ de aproximadamente +2,35 ‰, sendo que o valor mais negativo é de +24,78 ‰ e o mais positivo de +27,13 ‰. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para o mesmo grupo de dolomites variam de -3,55 ‰ a +3,50 ‰, sugerindo que quanto menor for valor de $\delta^{13}\text{C}$ maior a influência da componente orgânica no fluido hidrotermal.

As calcites do complexo carbonatítico do Bailundo apresentam valores próximos do valor de referência para os carbonatitos (NBS-18) e representa a assinatura isotópica de calcites de origem magmática. A amostra B12 apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mais positivos, provavelmente devido à contribuição de fluidos metamórficos e/ou derivados de desidratação mineral.

Os dados obtidos para as dolomites da Panasqueira são mais positivos em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do que os apresentados por Kelly & Rye (1979), no qual as dolomites têm valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de -10,66 ‰ e +22,04 ‰, respetivamente. Desta forma é plausível que estas amostras correspondam ou a zonas distintas do sistema ou a fases mais tardias do sistema, associadas a fluidos gerados na sequência metassedimentar com matéria orgânica ou grafitosa com contribuição de águas meteórico-derivadas.

As amostras de Casal Farto apresentam assinatura claramente sedimentar, enquanto que as amostras de Valverde apresentam características semelhantes em termos de $\delta^{18}\text{O}$ mas uma maior dispersão relativa em termos de $\delta^{13}\text{C}$, possivelmente indicando processos de alteração hidrotermal.

Segundo Zheng (1990), a calcite hidrotermal não pode ser depositada apenas pelo arrefecimento do fluido mineralizante, assumindo as condições de um sistema fechado, uma vez que apresenta solubilidade retrógrada, ou seja, a solubilidade da calcite aumenta com a diminuição da temperatura. É então necessário assumir um sistema aberto, no qual, a perda de CO_2 ou a interação água/rocha podem ser os responsáveis pela deposição da calcite.

7.3. Modelação dos valores isotópicos de C e O

Através de modelação geoquímica é possível, com base na assinatura isotópica das fases minerais presentes e do conhecimento dos respetivos fatores de fracionamento, deduzir as condições de deposição do sistema, nomeadamente a composição isotópica dos fluidos, temperaturas de deposição, ou mesmo razões água/rocha. Do conjunto de amostras analisadas, seleccionaram-se as dolomites da Mina de Miguel Vacas, as calcites de Valverde e a calcite de Cala para aplicar modelação geoquímica isotópica, correspondendo a exemplos de depósitos minerais distintos. Para a modelação, foram utilizados os fatores de fracionamento em função da temperatura de O'Neil *et al.* (1969) para a calcite e de Zheng (1998) para a dolomite. Os fatores de fracionamento de $\delta^{18}\text{O}$ para as espécies minerais analisadas são expressos pelas Equações 13 e 14, e encontram-se na Figura 7.2:

$$\Delta_{\text{calcite-água}} = -3,39 + (2,78(10^6 T^{-2} K)) \quad (13)$$

$$\Delta_{\text{dolomite-água}} = 4,06 + \frac{10^6}{T^2} - 4,65 \frac{10^3}{T} + 1,71 \quad (14)$$

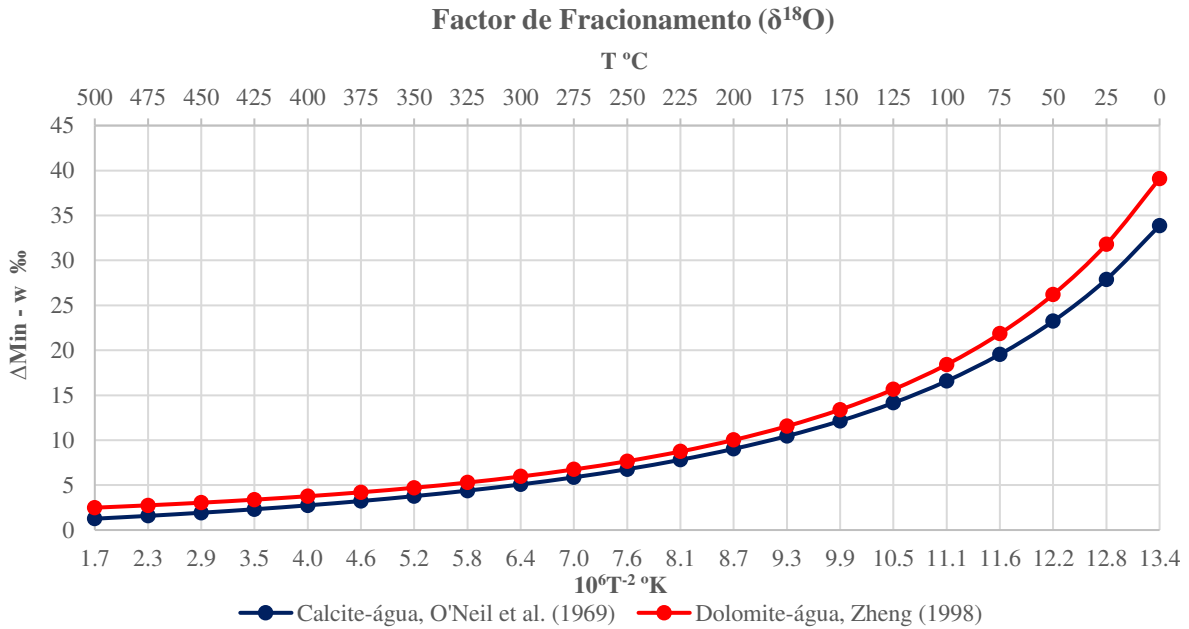


Figura 7.2 – Projeção dos fatores de fracionamento de $\delta^{18}\text{O}$ para calcite-água e para dolomite-água em função da temperatura ($^{\circ}\text{K}$ e $^{\circ}\text{C}$), equações dos autores O'Neil *et al.* (1969) e Zheng (1998), respetivamente.

A composição isotópica, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, das fases minerais é função da composição isotópica dos fluidos, dos fatores de fracionamento, e da razão água-rocha de acordo com as Equações 15 e 16 utilizadas por Taylor (1977) e posteriormente desenvolvidas por Zheng e Hoefs (1993):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{min}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^i + \Delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{min}}) - (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^i + \Delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{min}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{min}}^i) e^{-w/r} \quad (16)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{min}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^i + \Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{min}}) - (\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^i + \Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{min}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{min}}^i) e^{(-w/r)(X_{\text{CO}_2})} \quad (15)$$

Em que:

- $\delta^{18}O_{H_2O}^i$ = valor de $\delta^{18}O$ do fluido hidrotermal.
- $\delta^{18}O_{min}^i$ = valor inicial de $\delta^{18}O$ da fase mineral.
- $\delta^{13}C_{HCO_3^-}^i$ = valor inicial de $\delta^{13}C$ do fluido hidrotermal.
- $\delta^{13}C_{min}^i$ = valor inicial de $\delta^{13}C$ da fase mineral.
- w/r = razão água/rocha.
- X_{CO_2} = concentração de C, expressa sob a forma de fração molar da espécie de C dominante.
- $\Delta^{18}O_{H_2O}^{min}$ = fator de fracionamento em equilíbrio entre a fase mineral e água.
- $\Delta^{13}C_{HCO_3^-}^{min}$ = fator de fracionamento em equilíbrio entre a fase mineral e HCO_3^- .

É necessário ter em conta qual a espécie aquosa de carbono predominante no fluido a modelar, uma vez que cada espécie apresenta fatores de fracionamento distintos com os carbonatos. A disponibilidade das espécies de carbono varia consoante o contexto geológico e é controlada por vários parâmetros como o Eh (potencial RedOx), pH, temperatura, salinidade e f_{O_2} (fugacidade) (Robinson, 1975). Serão consideradas duas espécies de carbono, o H_2CO_3 e o HCO_3^- , conforme seja um ambiente oxidante ou um ambiente redutor, respetivamente. A dependência do fracionamento isotópico do $\Delta^{13}C$ em função da temperatura para diferentes espécies de carbono em relação à calcite está expresso na Figura 7.3.

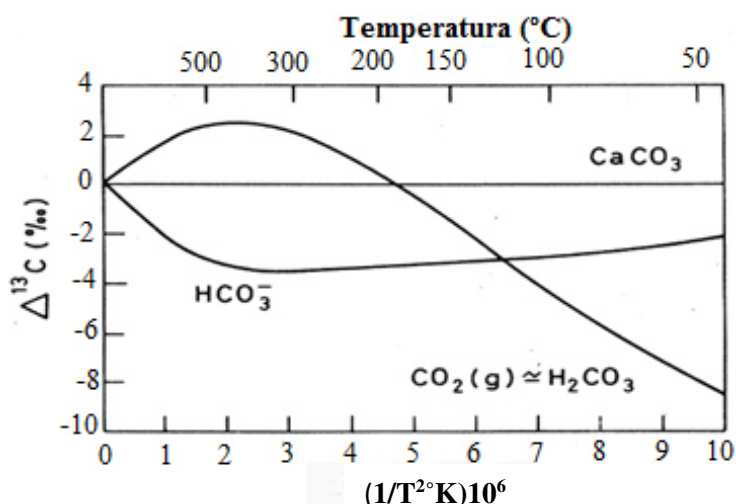


Figura 7.3 – Dependência do fracionamento isotópico do carbono com a temperatura nas espécies dominantes de carbono relativamente a calcite (adaptado de Robinson (1975)).

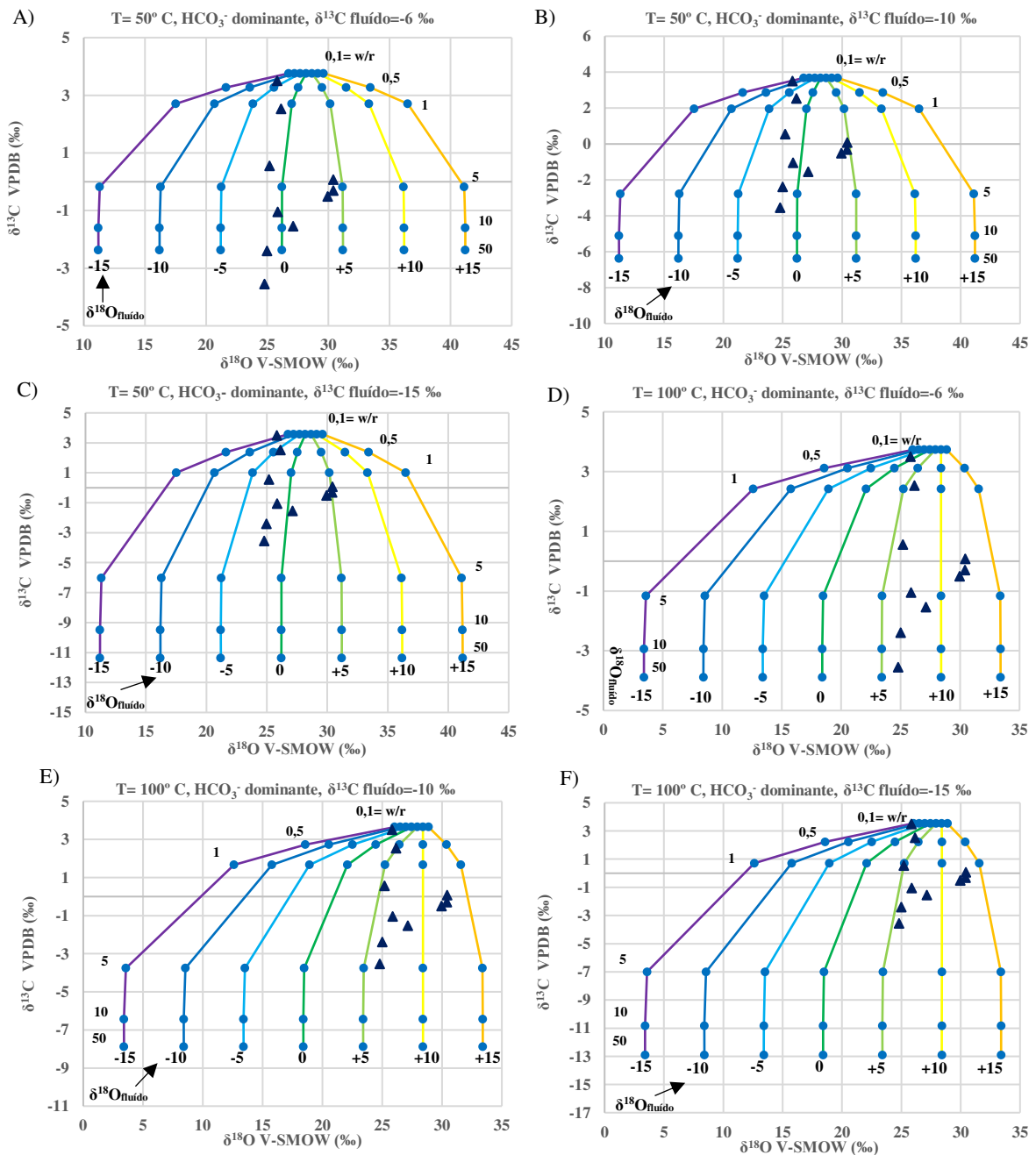
De forma a realizar a modelação do sistema é necessário assumir valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ para a rocha inicial, ou a composição isotópica da rocha carbonatada fonte do fluido inicial. Os dados isotópicos obtidos para os carbonatos do jazigo de Miguel Vacas apresentam valores de $\delta^{13}C$ superiores aos publicados por Lapuente *et al.* (2000) para as formações carbonatadas do anticlinal de Estremoz que se encontram mais próximas de Miguel Vacas (Vila Viçosa), o que provavelmente reflete um enriquecimento local em carbono de origem metamórfica e/ou uma fonte sedimentar mais pesada. Como tal, os valores de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ assumidos para rocha inicial correspondem a +3,9 ‰ em $\delta^{13}C$ e a +28,5 ‰ em $\delta^{18}O$, nas escalas VPBD e V-SMOW, respetivamente, de forma a permitir um melhor ajuste das amostras nas modelações. Considerou-se, para Miguel Vacas, um valor de $\delta^{13}C$ do fluido inicial de -6 ‰, -10 ‰ e -15 ‰, correspondendo aos valores do fluido magmático, metamórfico e metamórfico com matéria orgânica. O intervalo de temperatura testado foi entre os 25 e os 300 °C e as razões água/rocha (w/r) utilizadas foram 0,1; 0,5; 1; 5; 10 e 50. Dado o ambiente redutor do meio, foi assumido HCO_3^- .

como espécie de carbono dominante. Foi também necessário proceder ao cálculo dos fatores de fracionamento entre o HCO_3^- e as fases minerais, calcite e dolomite de acordo com as equações 17 e 18.

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{calcite}} = 0,095 * \left(\frac{10^6}{T^2 K} \right) + 0,9 \quad (17)$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{dolomite}} = \Delta^{13}\text{C}_{\text{dolomite}-\text{CO}_2} - \Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2} \quad (18)$$

Para o cálculo do fator de fracionamento entre a dolomite e HCO_3^- foi utilizado o fator de fracionamento entre a dolomite e o dióxido de carbono dos autores Ohmoto e Rye (1976), enquanto que o fator de fracionamento entre o bicarbonato e o dióxido de carbono foi calculado a partir da equação de Deines *et al.* (1974). Inicialmente modelou-se o sistema com o objetivo de calcular a composição isotópica de oxigênio do fluido inicial (Figura 7.4). Os gráficos estão referenciados de A a I e organizados por ordem decrescente de $\delta^{13}\text{C}$ para cada temperatura e por ordem crescente de temperatura.



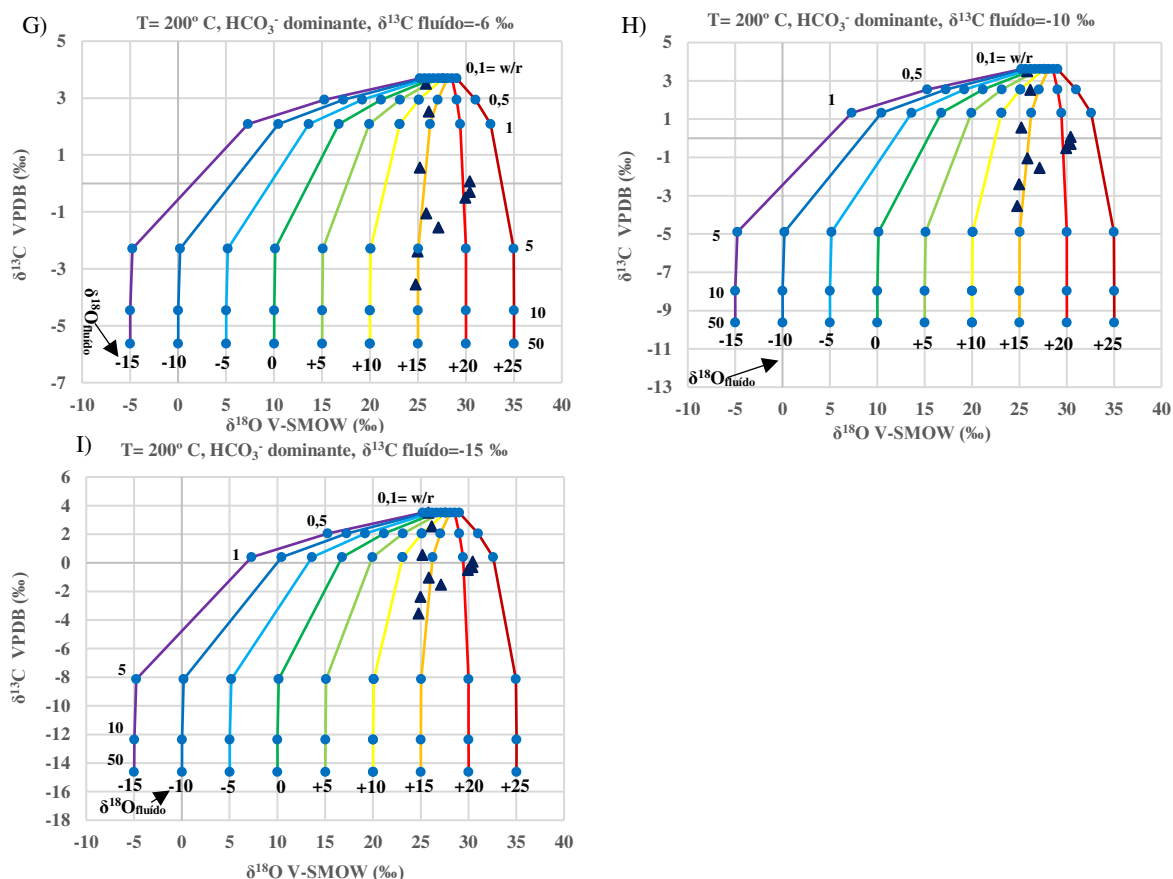


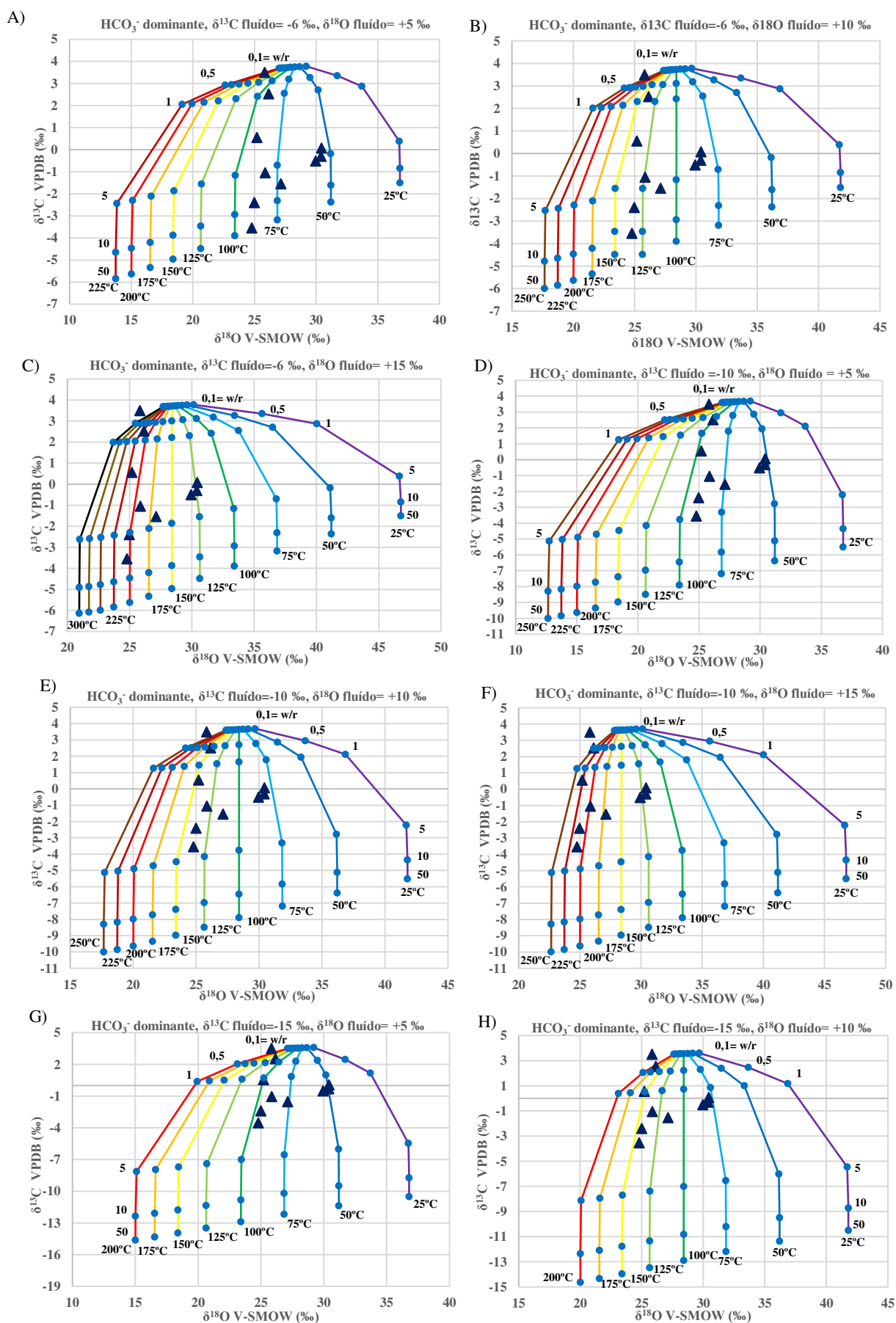
Figura 7.4 – Modelações dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ do fluido mineralizante das dolomites da mina de Miguel Vacas. Figuras A, B e C – Modelações à temperatura de 50°C , com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10 e -15 ‰, respetivamente. Figuras D, E e F – Modelações à temperatura de 100°C com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10 e -15 ‰, respetivamente. Figuras G, H e I – Modelações à temperatura de 200°C com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10, -15 ‰, respetivamente.

Dos gráficos da Figura 7.4, retira-se que, nas condições assumidas, a maioria dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ associados aos fluidos hidrotermais têm composição que varia aproximadamente entre 0 e +15 ‰. Nas modelações com valores de temperatura de 50°C observa-se uma porção considerável de amostras projetada a valores de $\delta^{18}\text{O}$ de aproximadamente 0 ‰, correspondendo à composição do CO_2 da água do mar, o que não será aplicável neste caso.

Sabendo que os xistos grafitosos com matéria orgânica são o tipo de rocha encaixante mais comum em Miguel Vacas, será mais plausível que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do fluido seja menor, como -10 ou -15 ‰.

A existência de dois tipos de amostras de dolomite distintas, podem indicar vários cenários. De acordo com a modelação, podemos admitir a existência de apenas um fluido proveniente dos calcários sobrejacentes à mineralização, modificado à medida que passa na sequência litoestratigráfica, com diferentes razões água-rocha, tendo maior/menor incorporação de carbono dos xistos grafitosos e água presente em minerais hidratados. Outra hipótese seria a mistura de fluidos, com diferentes temperaturas e diferenças composicionais de $\delta^{18}\text{O}$ entre 5 a 10 ‰. Dada a variação de $\delta^{13}\text{C}$ observada um dos fluidos poderia corresponder a fluidos metamórficos.

Tendo sido obtida a gama de valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos fluidos hidrotermais que plausivelmente deram origem às amostras de dolomite de Miguel Vacas, foi realizada uma nova modelação de modo a inferir acerca da temperatura de deposição dos carbonatos. Esta modelação (Fig. 7.4) assume as mesmas condições da anterior, fluido com HCO_3^- como espécie dominante de carbono e valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -6, -10 e -15 ‰. Este cálculo foi realizado para os valores de $\delta^{18}\text{O}$ de +5, +10 e +15 ‰, os quais correspondem aos valores isotópicos dos fluidos hidrotermais magmáticos (+5 ‰) e metamórficos (+10 e +15 ‰).



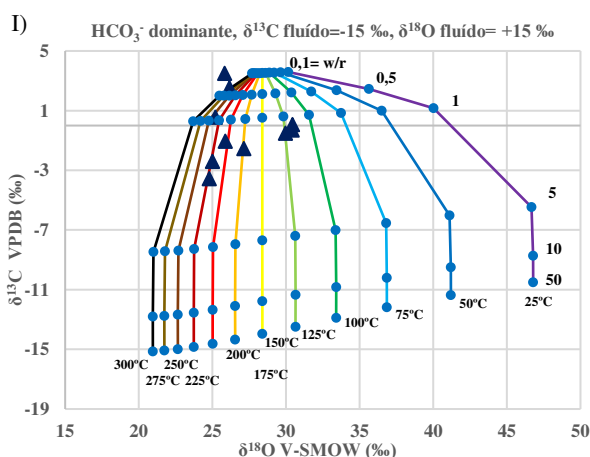


Figura 7.5 – Modelações dos valores de temperatura do fluido hidrotermal das dolomites da mina de Miguel Vacas em função de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Figuras A, B e C – Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -6 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras D, E e F – Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -10 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras G, H e I – Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -12 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente.

As temperaturas obtidas através das modelações caem no intervalo entre os 50°C e os 300°C. No entanto Fernandes (2012), refere a existência de fases minerais como o bismuto nativo em amostras de Miguel Vacas, o qual ocorre no seu estado sólido até à temperatura máxima de 272°C. Desta forma a modelação ($\delta^{13}\text{C} = -15$ ‰ e $\delta^{18}\text{O} = +15$ ‰) na qual as temperaturas ultrapassam este patamar foi excluída.

As razões água rocha (w/r) obtidas para as modelações com o valor de $\delta^{13}\text{C} = -6$ ‰ para o fluido inicial são demasiado elevadas, chegando a atingir valores de 50, o que é inapropriado para o contexto geológico de Miguel Vacas.

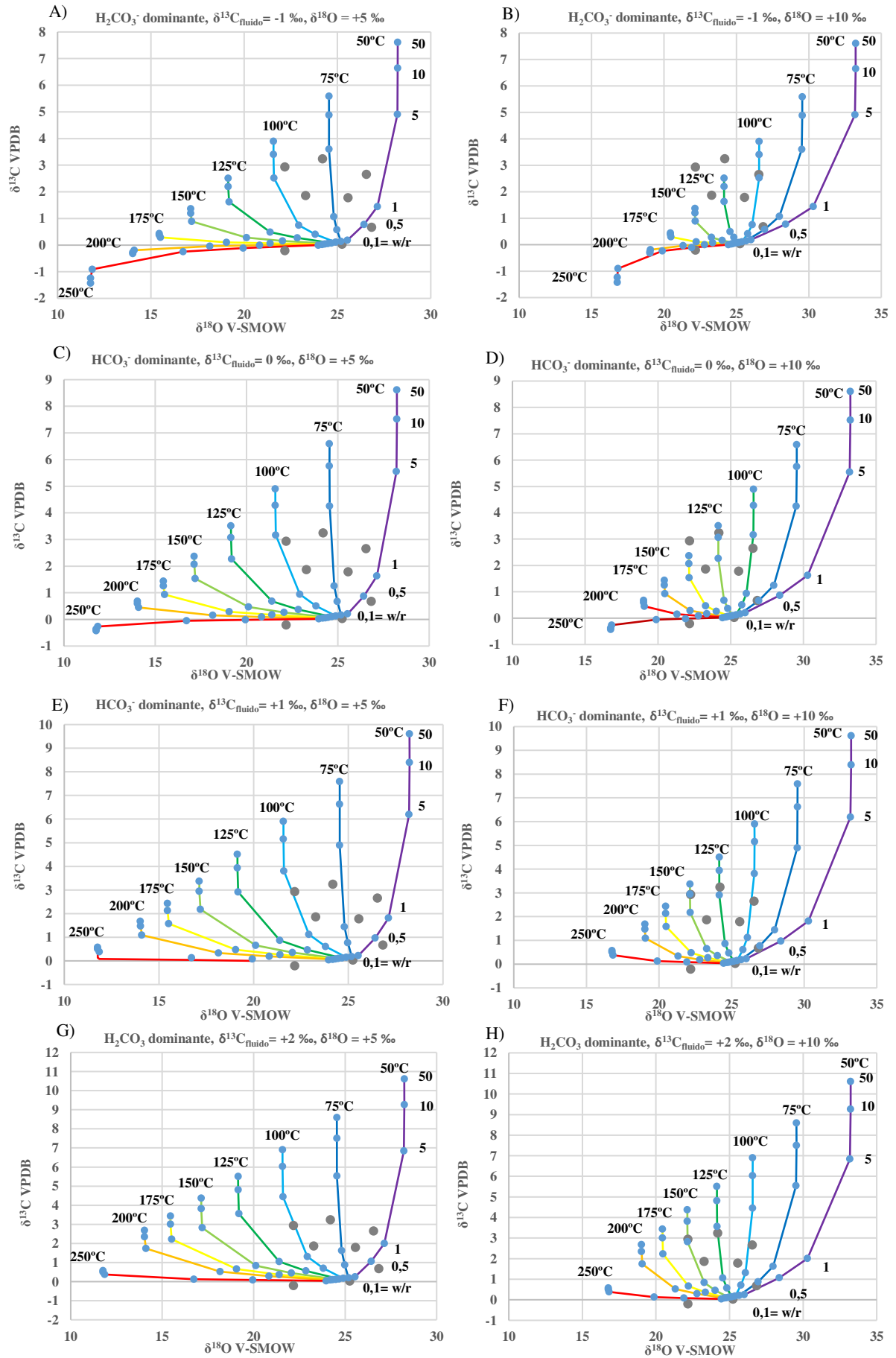
Dadas as temperaturas obtidas para cada uma das modelações realizadas e as diferentes razões água/rocha admite-se que o fluido inicial, que potencialmente terá gerado estas mineralizações, teria uma composição isotópica em torno de -10 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e de +15 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$.

As duas gerações de dolomite previamente identificadas apresentam uma diferença de temperaturas de 30 a 100°C, dependendo das condições assumidas na modelação. Assumindo a composição do fluido hidrotermal de $\delta^{13}\text{C} = -10$ ‰ e $\delta^{18}\text{O} = +15$ ‰, as duas gerações de dolomite formaram-se às temperaturas de 200 °C e 125°C.

Para além da modelação efetuada nas dolomites de Miguel Vacas foi realizado o mesmo processo para as calcites de Valverde. Neste caso foi assumido que a espécie dominante de carbono seria o H_2CO_3 . De modo a efetuar a modelação deste sistema (Figura 7.6) foi necessário proceder-se ao cálculo do fator de fracionamento entre a calcite e o H_2CO_3 (Equação 19). Este calculo foi realizado a partir das equações descritas por Bottinga (1968) e por Deines *et al.* (1974), para os valores de $\Delta_{\text{CO}_2}^{\text{calcite}}$ e $\Delta_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$, respetivamente.

$$\Delta_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\text{calcite}} = \Delta_{\text{CO}_2}^{\text{calcite}} - \Delta_{\text{CO}_2}^{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (19)$$

Foi considerado que as calcites de Valverde resultam da interação dos calcários com fluidos hidrotermais basinais. Segundo Large *et al.* (2001), este tipo de fluidos só são considerados como sendo representativos de um ambiente de bacia sedimentar caso apresentem valores de $\delta^{18}\text{O}$ inferiores a +10‰, o que só é aplicável se não existirem evidências de metamorfismo ou vulcanismo. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ adotados para a modelação deste sistema foram de -1, 0, +1 e +2 ‰ e para $\delta^{18}\text{O}$ de +5 e +10 ‰. A rocha inicial (VEL-19) corresponde a um ambiente sedimentar deposicional de baixa profundidade e apresentou os valores de +0,03 ‰ e +25,25 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, respetivamente, nas análises isotópicas.



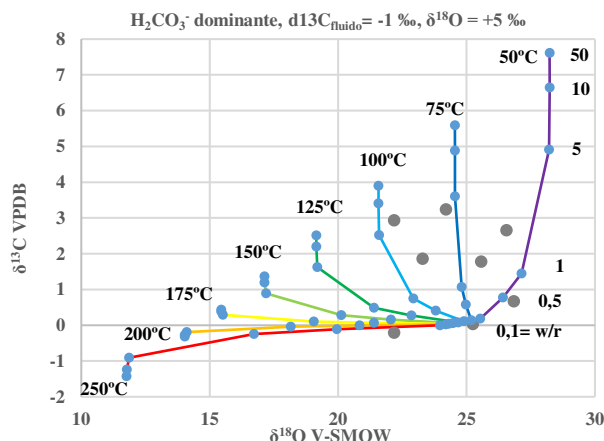


Figura 7.6 – Modelações dos valores de temperatura do fluido mineralizante dos calcários de Valverde em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Figuras A e B – Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -6 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras C e D - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -10 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras E e F - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -12 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente. Figuras G e H - Modelações com valores de $\delta^{13}\text{C}$ fixados em -12 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ a variar entre +5, +10 e +15 ‰, respetivamente.

Os resultados obtidos para as amostras de calcários de Valverde demonstram, que independentemente da modelação efetuada, existiram percursos evolutivos distintos nas amostras. A partir do mesmo fluido inicial, as rochas experimentaram diferentes tipos de alteração, estando sujeitas a diferentes temperaturas. Assumindo a composição isotópica do fluido de $\delta^{13}\text{C} = +2$ ‰ e $\delta^{18}\text{O} = +10$ ‰, as temperaturas inferidas neste sistema, variam entre aproximadamente os 50 °C e os 150 °C, com razões água/rocha maioritariamente entre 0,5 e 5. A amostra VEL1-25 não é interpretável, porque os seus valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ não se ajustam à modelação realizada.

Também se modelou a temperatura dos fluidos hidrotermais que originaram a amostra de calcite de Cala (Figura 7.7). Nesta modelação foi assumida a composição isotópica inicial de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do padrão secundário NBS-18, previamente referido no ponto 6.5.2.2.1. Foi assumido um fluido hidrotermal com assinatura isotópica de oxigénio tipicamente magmática, com o valor de +5 ‰ e uma assinatura isotópica metamórfica para o carbono, fixada em -12 ‰.

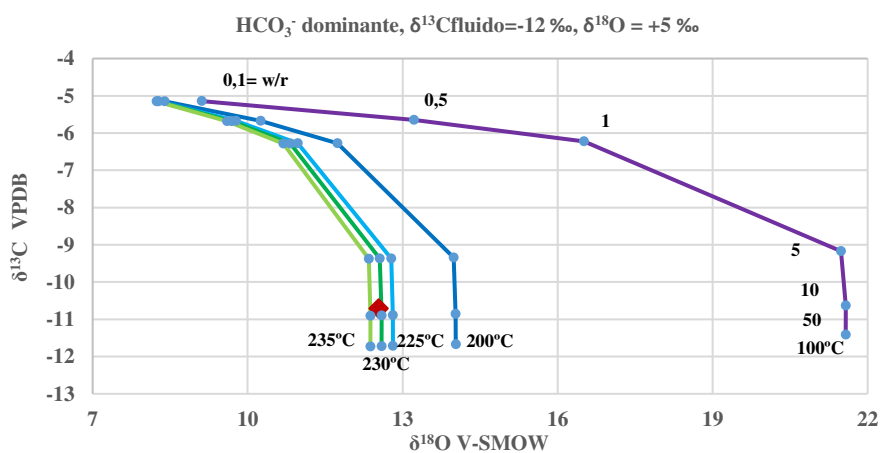


Figura 7.7 - Modelações dos valores de temperatura do fluido mineralizante da calcite de Cala em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de -12 e +5 ‰, valores apresentados nas escalas V-SMOW e VPDB, respetivamente.

Assumindo um fluido hidrotermal com composição de -12 ‰ e +5 ‰, para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ respetivamente, a amostra de calcite de Cala apresenta valores de temperatura de 230°C, e razões água/rocha muito elevadas, de aproximadamente 10. Velasco e Amigó (1981) concluíram que a calcite

é o último mineral a formar-se na sequência paragenética de Cala, com temperaturas inferiores a 400°C, o que corresponderá a um estágio tardio de retrogradação do skarn de Cala.

A Figura 7.8 sintetiza a evolução dos fluidos hidrotermais associados aos três subgrupos de amostras para as quais se realizou a modelação dos dados obtidos por espectrometria de massa de razões isotópicas de C e O.

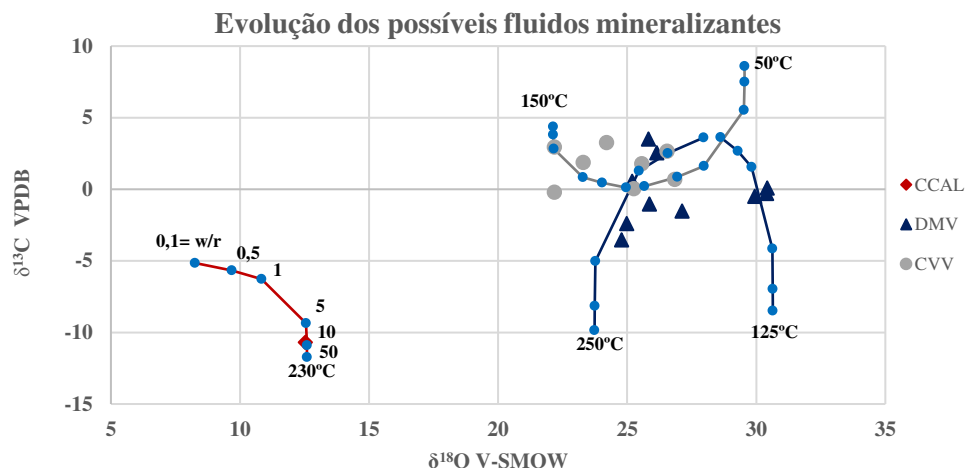


Figura 7.8 - Modelações dos valores de temperatura do fluido mineralizante dos carbonatos dos sistemas das minas de Cala, Miguel Vacas e de Valverde em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ utilizados para cada uma das modelações estão apresentados nas escalas VPDB e V-SMOW e foram de -12 ‰, +5 ‰; -10 ‰, +15 ‰ e +2 ‰, +10 ‰, respetivamente.

Verifica-se que os três tipos de mineralização estão associados a fluidos com diferentes origens com percursos evolutivos muito distintos, a diferentes temperaturas e razões água-rocha variáveis. Em Miguel Vacas as dolomites resultam, muito provavelmente, da precipitação a partir de vários pulsos de circulação de fluidos de derivação metamórfica, com origem última na sequência carbonatada paleozoica posteriormente modificados. Em Cala a calcite precipitou provavelmente a partir de mistura de fluidos magmático-hidrotermais, com contribuição de matéria orgânica., enquanto que as calcites de Valverde resultam da interação dos calcários com fluidos bacinais. É de notar, que tanto em Miguel Vacas como em Valverde, existe uma amostra de cada que não se enquadra nas modelações, não sendo por isso interpretáveis.

8. Considerações finais

Face aos resultados obtidos no decorrer desta dissertação, é possível tecer algumas considerações finais.

A análise isotópica de C e O em calcite e dolomite encontra-se rotinada no Laboratório de Isótopos Estáveis com uma precisão inferior a 0,1 ‰, para pequenas quantidades de amostra, 50 µg, permitindo uma excelente resolução espacial se se tiver em consideração um estudo petrográfico detalhado e um controlo prévio da química mineral. No entanto, será necessário realizar mais análises, em condições de reprodutibilidade, de modo a confirmar a “verdadeira” assinatura isotópica destes padrões.

As amostras de calcite CNC, CCAL e de dolomite DOLM apresentam homogeneidade isotópica para serem usadas como padrões internos na análise de carbonatos por IRMS-DI. Neste trabalho, foram separados carbonatos de vários contextos geológicos, com especial destaque para a mina de Miguel Vacas onde se procedeu a uma caracterização petrográfica e química mineral das amostras selecionadas.

A mina de Miguel Vacas é constituída por um sistema filoniano composto por veios de quartzo + dolomite + siderite ± calcite, ao qual se encontra associada uma mineralização hipogénica primária de pirite + calcopirite ± arsenopirite ± gersdorffite, ao qual se sobrepõe um enriquecimento supergénico. Os veios hipogénicos apresentam características mineralógico-texturais típicas de polifasismo com múltiplas gerações de quartzo e carbonatos. A coexistência de carbonatos e quartzo hidrotermal, minerais com solubilidades inversas para a maioria das condições físico-químicas, sugere mecanismos de depressurização do sistema, favorecendo a hipótese de repetida fracturação sísmica e selagem.

Foram identificadas associações carbonatadas com diferentes tipos de texturas, nomeadamente recristalização de diferentes fases, preenchimento de fraturas e exsoluções, nas quais existe uma tendência do sistema para se tornar mais magnésiano. Mediram-se conteúdos em Au significativos em várias fases metálicas (calcocite, pirite, calcopirite e arsenopirite). Este conteúdo em Au é mais elevado em fases minerais neoformadas durante o enriquecimento supergénico do que na mineralização primária, o que indica uma fraca mobilidade por parte do sistema, tal como observado por Fernandes (2012).

- As amostras de calcite do Complexo Carbonatítico do Bailundo têm valores isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$ entre -5.19 ‰ e -4.98 ‰ e $\delta^{18}\text{O}$ entre 7.75 ‰ e 8.3 ‰) tipicamente magmáticos, à exceção da amostra B-12 mais enriquecida em isótopos pesados, em particular no oxigénio. Também se observa alguma alteração hidrotermal.

- As amostras correspondentes à pedreira de calcários de Casal Farto apresentam valores isotópicos típicos de carbonatos marinhos, os quais se encontram compreendidos entre -2 a +4 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e +20 a +26 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$.

- Os valores isotópicos das amostras de calcite de Valverde correspondem à assinatura isotópica sedimentar, no entanto, estas apresentam uma diferença de valores razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ de +1,26 ‰ e de -2,21 ‰ em $\delta^{18}\text{O}$, em relação às amostras não alteradas hidrotermalmente por fluidos de derivação bacinal.

- As amostras de dolomite da mina da Panasqueira apresentam valores isotópicos que mostram uma variabilidade significativa de valores, com valores mínimos e máximos para $\delta^{13}\text{C}$ de -7,37 ‰ e -3,67 ‰ e para $\delta^{18}\text{O}$ de +28,99 ‰ e +31,63 ‰. Os resultados obtidos são mais positivos em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do que os apresentados por Kelly & Rye (1979), sendo provável que estas amostras correspondam a zonas distintas do sistema ou a fases mais tardias do mesmo, associadas a fluidos gerados na sequência metassedimentar com matéria orgânica, ou grafitosa com contribuição de águas meteóricas.

- A modelação do sistema hidrotermal para a mina de Miguel Vacas sugere dois cenários possíveis para a deposição das dolomites dos veios hipogénicos. A primeira hipótese considera que os carbonatos precipitaram a partir de fluidos com diferentes temperaturas, mas composições isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ semelhantes (recarga do sistema a partir da mesma fonte). A segunda hipótese favorece apenas um fluido

de derivação metamórfica com contribuição de matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C} = -10 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +15 \text{ ‰}$), a diferentes temperaturas, entre os 125°C e os 250°C, e com razões água-rocha entre 0,5 e 5.

- A modelação das amostras correspondentes aos calcários de Valverde, sugere que as assinaturas isotópicas das calcites podem resultar da alteração hidrotermal dos calcários por um fluido bacinal com $\delta^{13}\text{C} = +2 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = +10 \text{ ‰}$, a diferentes temperaturas. A temperatura estimada do sistema varia entre os 50°C e 150°C com razões água-rocha entre 0,5 e 5.

- A amostra de calcite da mina de Cala apresenta uma assinatura isotópica magmático-hidrotermal. A modelação isotópica sugere a precipitação da calcite a partir de um fluido magmático com contribuição de matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C} = -12 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = +5 \text{ ‰}$), à temperatura de aproximadamente 230°C e razões água/rocha de 10, o que é compatível com as condições de deposição associadas ao metassomatismo retrógrado tardio do skarn de Cala.

9. Bibliografia

Allegre, C. J. (2008). Isotope geology. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Amplieva, E. E. (2008). The Talgan massive sulfide deposit, the southern Urals, Russia, as an example of seafloor ore deposition from magmatic fluid. *Geology of Ore Deposits*, 50, 404-422.

Araújo, A. (1995). Estrutura de uma geotransversal entre Brinches e Mourão (Zona de Ossa-Morena): Implicações na evolução geodinâmica da margem Sudoeste do Terreno Autóctone Ibérico. Tese de Doutoramento, Dep. Geociências, Universidade de Évora, Portugal.

Araújo, A., Piçarra, J., Borrego, J., Pedro, J. e Oliveira, J. T. (2006). As regiões central e Sul da Zona de Ossa-Morena. Em: *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. e Kullberg, J., (Editores)). Universidade de Évora, Évora, 151-172.

Augustithis, S. S. (1995). Atlas of the textural patterns of ore minerals and metallogenic processes. Walter De Gruyter, Berlin, Germany.

Bigeleisen, J. (1965). Chemistry of isotopes: Isotope chemistry has opened new areas of chemical physics, geochemistry, and molecular biology. *Science*, 147, 463-471.

Bottinga, Y. (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 800-808.

Clark, I. D. and Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York, United States of America.

Coniglio, M., Myrow, P. and White, T. (2000). Stable Carbon and Oxygen Isotope Evidence of Cretaceous Sea-Level Fluctuations Recorded in Septarian Concretions from Pueblo, Colorado, U.S.A. *Journal of Sedimentary Geology*, 70, 700-714.

Craig H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, 133-149.

Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J. (1966). *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. Wiley, New York, U.S.A.

Deines, P., Langmuir D. and Harmon, R.S. (1974). Stable Carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, pp. 1147-1164.

Du, L., Li, B., Huang, Z., Zhou, J., Zou, G. and Yan, Z. (2017). Carbon-oxygen isotopic geochemistry of the Yangla Cu skarn deposit, SW China: Implications for the source and evolution of hydrothermal fluids. *Ore Geology Reviews*, 88, 800-821.

Effenberger, H. (1981). Kristallstruktur und Infrarot-Absorptionsspektrum von synthetischem Monohydrocalcit, $\text{CaCO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Em: Reeder, R. J., (1983). *Carbonates: Mineralogy and Chemistry* Volume 2. Mineralogical Society of America, Washington, United States of America.

Fernandes, G. (2012). Mineralizações de cobre da mina de Miguel Vacas: Caracterização petrográfica e geoquímica. Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Lisboa, Portugal.

Giggenbach, W. F. (1992). Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letter*, 113, 495–510.

Groot, P. A. (2009). *Handbook of stable isotope analytical techniques volume 2 - Delta Isotopes* Consultancy, Pastoor Moorkensstraat 16, 2400 Mol-Achterbos, Belgium.

Hazen, R. M., Downs, R. T., Jones, A. P. and Kah, L. (2013). Carbon mineralogy and crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75, 7-46.

Heiri, O., Lotter, A. F. and Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25, 101-110.

Hoefs, J. (2009). *Stable isotope geochemistry*. Springer, Heidelberg, Germany.

Janeiro, A. I. (2008). Espectrometria de massa de razões isotópicas. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Lisboa, Portugal.

Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A. e Conde, L. (1974). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, Spain.

Kelly W. C. and Rye, R. O. (1979). Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Economic Geology*, 74, 1721-1822.

Kim, S. T., Coplen, T. B. and Horita, J. (2015). Normalization of stable isotope data for carbonate minerals: Implementation of IUPAC guidelines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158, 276-289.

Kim, S. T., Mucci, A. and Taylor, B. E. (2007). Phosphoric acid fractionation factors for calcite and aragonite between 25 and 75 °C: Revisited. *Chemical Geology*, 246, 135–146.

Klein C. (2005). Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, 90, 1473-1499.

Klein, C. and Hurlbut Jr, C. S. (1985). *Manual of Mineralogy*, 20th edition (after Dana, J. D.). J. Wiley and Sons, New York, United States of America.

Lapiente, M. P., Turi, B. and Blanc, P. (2000). Marbles from Roman Hispania: Stable isotope and cathodoluminescence characterization. *Applied Geochemistry*, 15, 1469-1493.

Large, R. R., Bull, S. W. and Winefield, P. R. (2001). Carbon and oxygen isotope halo in carbonates related to the McArthur river (HYC) Zn-Pb-Ag deposit, North Australia: Implications for sedimentation, ore genesis, and mineral exploration. *Economic Geology*, 96, 1567-1593.

Lavina, B., Dera, P., Downs, R. T., Yang, W., Sinogeikin, S., Meng, Y., Shen, G. and Schiferl, D. (2010). Structure of siderite FeCO₃ to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition. *Physical Review B* 82, 064110.

Mateus, A. Munhá, J. András, P. and Matos, J. (2006). Lead isotope geochemistry in hydrothermal, antimony-bearing mineralizing systems of Southern Portugal. VII Congresso Nacional de Geologia, Estremoz, Portugal, 1039-1042.

Mateus, A., Matos, J. X., Rosa, C. and Oliveira, V. (2003). Cu-ores in quartz-carbonate veins at Estremoz-Alandroal and Barrancos-Sto Aleixo regions (Ossa Morena Zone): A result of Late- Variscan hydrothermal activity?. VI Congresso Nacional de Geologia, UNL-FCT, Lisboa, Portugal, nº esp. V, CD-ROM: F90-F93.

Matsumoto, R. and Matsuda, H. (1987). Occurrence, chemistry and isotopic composition of carbonate concretions in the Miocene to Pliocene siliceous sediments of Aomori, northeast Japan. *Journal of the Faculty of Science, Univ. Tokyo*, 21, 351–377.

Matthiessen, M. K., Larney, F. J., Selinger, L. B. and Olson, A. F. (2005). Influence of loss-on-ignition temperature and heating time on ash content of compost and manure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36, 2561–2573.

Moritz, R., Fontboté, L., Spangenberg, J., Rosas, S., Sharp, Z. e Fontignie, D. (1996). Sr, C and O isotope systematics in the Pucará Basin, central Peru: Comparison between Mississippi Valley-type deposits and barren areas. *Mineralium Deposita* 31, 147-162.

O'Neil, J. R., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The Journal of Chemical Physics*, 51, 5547-5558.

Ohmoto, H. & Rye, R. O. (1979). Isotope of sulfur and carbon, in Barnes, H. L. Ed., *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, John Wiley & Sons, p. 509-567.

Oliveira, J., Oliveira, V. e Piçarra, J. (1991). Traços gerais da evolução tectonoestratigráfica da Zona de Ossa Morena, em Portugal. *Cuadernos del Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 16, 221-250.

Oliveira, V. (1984). Contribuição para o conhecimento geológico-mineiro da região Alandroal-Juromenha (Alto Alentejo). *Serviços do Fomento Mineiro*, Lisboa, XXVI (1-4), 103-126.

Oliveira, V. Piçarra J. (1986) – Litoestratigrafia do Anticlinório de Moura-Ficalho (zona de Ossa-Morena). Boletim Informativo da Sociedade Geológica de Portugal, 2, 33.

Parreirão e Gomes, A. L. (1987). Miguel Vacas: Situação Técnico-Económica – Suas Perspetivas. Estudo de Viabilidade, Minargol – Complexo Mineiro de Argozelo, S.A., Lisboa, Portugal. Laboratório Nacional de Engenharia Geológica, Lisboa (não publicado).

Pleydell, S.M., Jones, B., Longstaffe, F.J. and Baadsgaard, H., (1990). Dolomitization of the Oligocene–Miocene bluff formation on Grand Cayman, British West Indies. Canadian Journal of Earth Sciences, 27, 1098–1110.

Popp, B. N., Anderson, T. F. and Sandberg, P. A. (1986). Brachiopods as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. Geological Society of America Bulletin, 97, 1262-1269.

Reeder, R. J., (1983). Carbonates: Mineralogy and chemistry volume 2. Mineralogical Society of America, Washington, United States of America.

Reeder, R.J., and Wenk, H. -R. (1983). Structure refinements of some thermally disordered dolomites. American Mineralogist, 68,769-776. In: Reeder, R. J. (1983). Carbonates: Mineralogy and chemistry volume 2. Mineralogical Society of America, Washington, United States of America.

Ribeiro, F., Mateus, A., Azerêdo, A. C. (2017). LT-hydrothermal Fe-oxide/sulphide breccias hosted in Jurassic limestones of the Lusitanian Basin (W Iberian Margin); a key-window to concealed ore-forming systems? Goldschmidt2017 Abstract, Paris.

Robb, L. J. (2005). Introduction to Ore-Forming Processes. Blackwell Science, Hoboken, New Jersey, United States of America.

Robinson, B. W. (1975). Carbon and oxygen isotopic equilibria in hydrothermal calcites. Geochemical Journal, 9, 43-46.

Rosas, F. M. (2003). Estudo Tectónico do Sector de Viana do Alentejo - Alvito: Evolução Geodinâmica e Modelação Analógica de Estruturas em Afloramentos Chave (Ramo Sul da Cadeia Varisca Ibérica – SW da Zona de Ossa Morena). Tese de Doutoramento. Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Lisboa, Portugal.

Roseiro, J. (2017). Química-mineral de pirocloros associados a formações carbonatíticas do Bailundo (Angola): sua utilização como possíveis indicadores petrogenéticos e metalogenéticos. Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Lisboa, Portugal.

Rosenberg, P.E and Foit Jr, F. F. The stability of transition metal dolomites in carbonate systems: A discussion. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 951-958.

Santos, M. (2017). Mecanismos de descoloração dos calcários “azuis” do Maciço Calcário Estremenho. Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Lisboa, Portugal.

Santos, R. V. and Clayton, R., N. (1995). Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 1339-1352.

Sarangi, S., Sarkar, A., Srinivasan, R. and Patel, S. C. (2012). Carbon isotope studies of auriferous quartz carbonate veins from two orogenic gold deposits from the Neoarchean Chitradurga schist belt, Dharwar craton, India: Evidence for mantle/magmatic source of auriferous fluid. *Journal of Asian Earth Sciences* 52, 1-11.

Shanks, W. C. P., III, (2013). *Stable Isotope Geochemistry of Mineral Deposits*. Em: *Treatise on Geochemistry* 2nd Edition. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Sharma, S. D., Patil, D. J. and Gopalan, K. (2002). Temperature dependence of oxygen isotope fractionation of CO₂ from magnesite-phosphoric acid reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 589-593.

Sharp, Z. (2017). *Principles of stable isotope geochemistry* 1st edition. Pearson/Prentice Hall, New Jersey, United States of America.

Sheppard, S. M. F. (1986). Characterization and isotopic variations in natural waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16, 165–184.

Sillitoe, R. H., and Perelló, J., (2005). Andean copper province: Tectonomagmatic settings, deposit types, metallogeny, exploration, and discovery. *Economic Geology* 100th Anniversary Volume, 845–890.

Simmons, S. F., Christensen, B. W., 1994, Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science*, 294, 361-400.

Stevenson, R. (2015). *Stable isotopes of hydrothermal carbonate minerals in the Butte porphyrylode deposits, Montana*. Master Thesis. Montana Tech, Butte, Montana, United States of America.

Tan, Q., Xia, Y., Xie, Z., Yan, J. and Wei, D. (2015). S, C, O, H, and Pb isotopic studies for the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Southwest Guizhou, China: constraints for ore genesis. *Chinese Journal of Geochemistry*. 34, 525-539.

Taylor, H. P. (1977). Water/rock interactions and the origin of H₂O in granitic batholiths. *Journal of the Geological Society of London*, 133, 509-588.

Taylor, H. P. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69, 843–883.

Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances, *Journal of the Chemical Society*, 0, 562-581.

Velasco R. F. and Amigó, J. (1981). Mineralogy and origin of the skarn from Cala (Huelva, Spain). *Economic Geology*. 76. 719-727.

White, W. M. (2015). *Isotope Geochemistry*, John Wiley and Sons, New Jersey, United States of America.

Zeebe, R. E. (2007). An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, Q09002.

Zheng, Y. -F and Hoefs, J. (1993). Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. *Mineralium Deposita*, 28, 79–89.

Zheng, Y. -F. (1990). Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂: A quantitative evaluation and application to the Kushikino gold mining area in Japan. *Mineralium Deposita*, 25, 246-250.

Zheng, Y. -F. (1998). Oxygen isotope fractionation between hydroxide minerals and water. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 213-221.

Anexo I

Descrições macro e microscópicas das amostras da mina de Miguel Vacas

Amostra: MV03-04

Metragem (m): 71,5

Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Malaquite, Sericite, Goethite, Calcopirite, Óxido de Cu

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) alterada (sericitizado) com múltiplos veios de quartzo bordejados por carbonatos; também é possível observar-se malaquite no seio dos veios quartzosos. Em observação microscópica verifica-se a presença de veios de quartzo com grãos de dolomite e malaquite a preencher espaços abertos. Tanto os carbonatos como o quartzo ocorrem em duas gerações. A malaquite preenche espaços abertos no seio dos veios de quartzo, o qual apresenta crescimentos em pente. São observáveis duas gerações de quartzo, evidenciadas pelas mudanças de granularidade entre o quartzo mais grosseiro e filonetes de menor granularidade. A calcite também evidencia duas gerações, uma de granularidade fina, a ocupar espaços vazios nos clastos de rocha encaixante (xisto cinzento) alterado e outra de granularidade grosseira a ocupar espaços abertos nos veios de quartzo grosseiro. O encaixante apresenta forte alteração (sericitizado) e fracturação preenchida por quartzo e dolomite a ocupar espaços abertos. Observaram-se também pseudomorfoses subeuédricas de goethite no veio de quartzo macrocristalino e disseminações de calcopirite.



Figura 1 – Amostra macroscópica MV03-04

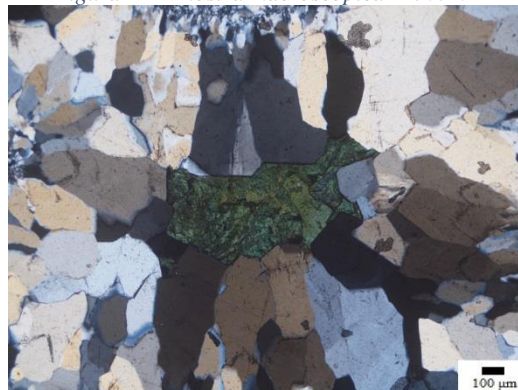


Figura 2 – Cristal de malaquite a ocupar espaços vazios no seio de um veio de quartzo macrocristalino. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x5).



Figura 3- Pseudomorfose de Goethite subeuédrica em associação com quartzo macrocristalino. Observado em microscópio de luz reflectida polarizada (objectiva de x5).

Amostra: MV03-05

Metragem (m): 71,8

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Malaquite, Goethite, Cuprite

Descrição: Amostra de contacto entre xisto cinzento e intercalações de xisto cinzento e negro. É possível observar-se forte deformação e fracturação cuja foi preenchida por veios quartzosos a preencher espaços abertos. Também se observam clastos de xisto negro com dolomite no seu seio. O enquadramento da dolomite e malaquite é semelhante ao da amostra MV3-4. Em observação microscópica observa-se a sericitização e silificação do encaixante, com clastos que sofreram forte silificação, marcados por quartzo microcristalino bordejado por crescimentos em paliçada de quartzo macrocristalino. Existem pelo menos duas gerações de veios de quartzo macrocristalino (intersecção de veios). A malaquite ocupa fracturas e espaços abertos em conjunto com óxidos/hidróxidos de ferro. A dolomite ocupa fracturas e em associação com goethite. Também se observou a existência de cuprite em associação com malaquite.



Figura 4 – Amostra macroscópica MV03-05.

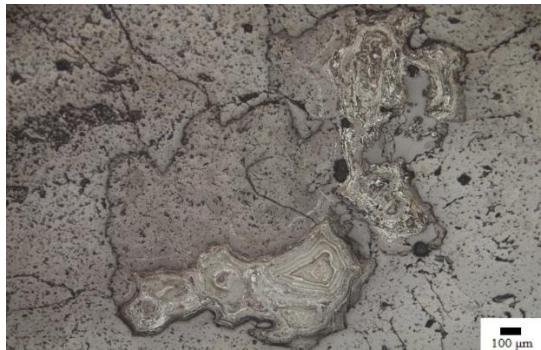


Figura 5 - Goethite em associação com dolomite. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada (objectiva de x5).

Amostra: MV05-01

Metragem (m): 80,5

Mineralogia: Quartzo, Calcite, Malaquite, Calcopirite, Fases de Cu-S, Hematite

Descrição: Amostra de veio de quartzo com abundante malaquite e óxidos de ferro. Observa-se calcite no seio dos óxidos. Existem pelo menos duas gerações de fraturas (intersecção de veios) que são preenchidas por malaquite. A malaquite apresenta uma textura colomórfica e é cortada pelos óxidos sendo estes tardios relativamente à primeira. Os minerais opacos observados estão dispostos sob a forma de agregados de óxidos de ferro com a presença calcopirite bordejada por fases secundárias de Cu-S. Observaram-se também pseudomorfoses de pirite ocupadas por goethite e grãos de quartzo no seio dos agregados de opacos.

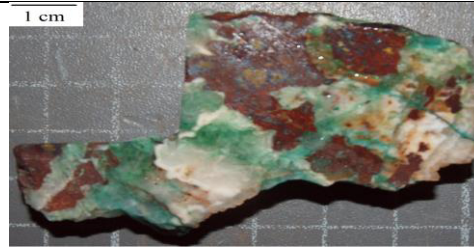


Figura 6 – Amostra macroscópica MV05-01.

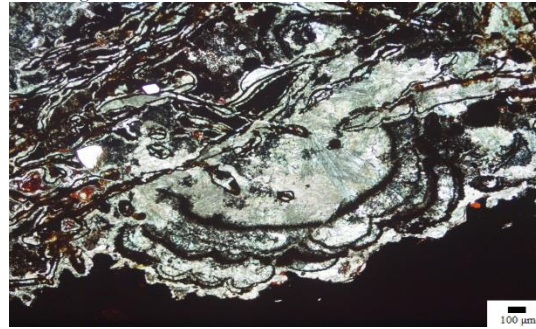


Figura 7 – Cristal de malaquite em associação com óxidos/hidróxidos de ferro, observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x5).

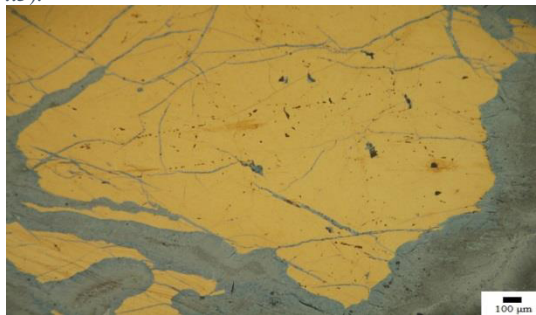


Figura 8 – Agregado de calcopirite fracturado e bordejado por fases de Cu-S. Observado em microscópio de luz reflectida (objectiva de x10).

Amostra: MV06-01

Metragem (m): 96,7

Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Pirite, Goethite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) cortada por veios de quartzo. Existem duas gerações de quartzo. O quartzo tardio corta a primeira geração de quartzo. Os carbonatos bordejam os veios de quartzo, tal como preenchem fracturas e espaços abertos, cortando alguns veios de quartzo. Lâmina de xisto negro com veio de quartzo com carbonatos (dolomite) e sulfuretos disseminados ao longo do veio. Observa-se no quartzo mais do que uma etapa de formação (texturas de crescimento em pente – Figura 10) de quartzo e os seus espaços abertos encontram-se preenchidos por dolomite e clastos de rocha encaixante. Os minerais opacos observados são pirite, calcopirite e goethite. O minério dispõe-se sob a forma de agregados. Os grãos de calcopirite apresentam decomposição química com a formação de exsoluções de goethite; também se observam espaços abertos preenchidos por pirite e a fracturação com preenchimentos quartzosos.



Figura 9 – Amostra macroscópica MV06-01.

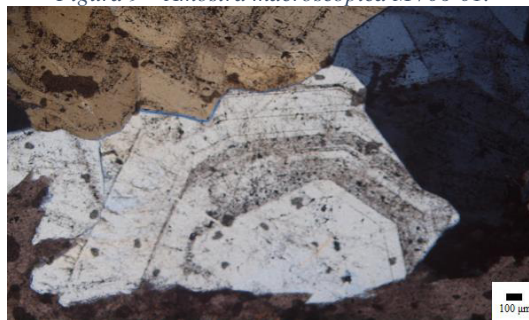


Figura 10 - Grão de Quartzo com múltiplas fases de crescimento (textura de crescimento em pente). Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).



Figura 11 - Calcopirite com forte decomposição química com geração de goethite. Observado em microscópio de luz reflectida polarizada (objectiva de x5).

Amostra: MV06-02

Metragem (m): 99,1

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Malaquite/Pseudomalaquite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fortemente fraturada e preenchida por múltiplos veios de quartzo e de carbonatos. Existem pelo menos duas gerações de veios, a primeira (quartzo + dolomite) é cortada por uma segunda de dolomite a preencher espaços vazios. Não se observam minerais opacos.



Figura 12- Amostra macroscópica MV06-02.

Amostra: MV06-03

Metragem (m): 100,0

Mineralogia: Quartzo, Calcite, Dolomite, Calcopirite, Óxidos/Hidróxidos de ferro, Calcocite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com múltiplos veios de calcite bordejados por óxidos de ferro. Verifica-se uma segunda geração de calcite em fracturas síncronas da geração de veios de quartzo. Existem duas gerações de carbonatos, em que a mais tardia apresenta maior granularidade. Os clastos do encaixante estão fraturados e preenchidos por calcite. Em lâmina polida delgada observam-se duas gerações de quartzo (intersecção de veios) e espaços abertos preenchidos por calcite e dolomite. Os óxidos/hidróxidos de cortam todos os outros elementos sendo a geração mais tardia. Os veios de calcite são posteriores à primeira geração de quartzo e possuem óxidos e hidróxidos de ferro. Os minerais opacos presentes correspondem a quantidades acessórias de calcopirite sob a forma de disseminações nos veios de quartzo.



Figura 13 – Amostra macroscópica MV06-03.

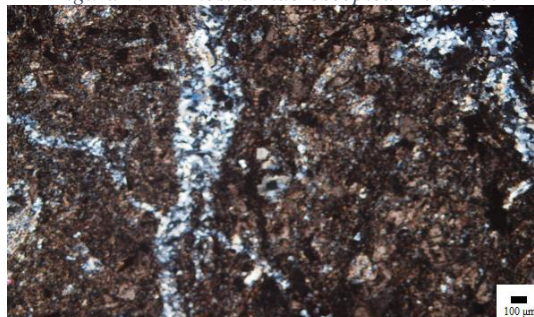


Figura 14 – Intersecção de dois veios de quartzo. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva x5).

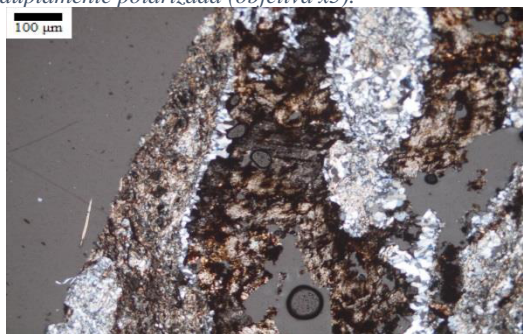

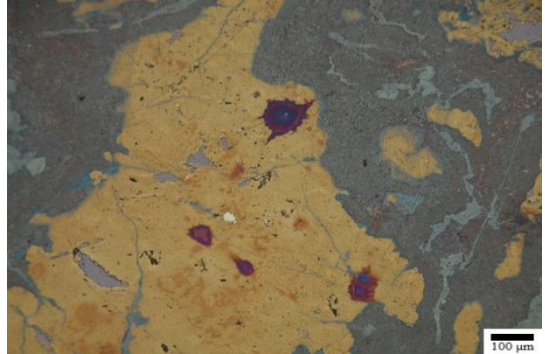

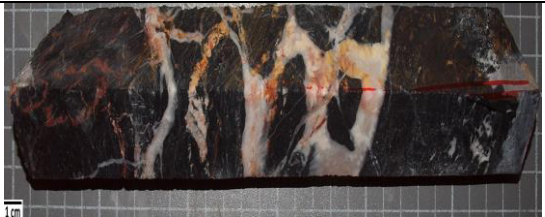





Figura 15 – Veio de calcite com óxidos/hidróxidos de ferro bordejado por quartzo. Observado em microscópio de luz refletida duplamente polarizada (objetiva x10).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

<p>Amostra: MV06-04</p> <p>Metragem (m): 101,3</p> <p>Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Malaquite, Pseudomalaquite, Calcopirite, Goethite</p> <p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com múltiplos veios de quartzo macrocristalino. Os carbonatos presentes são predominante malaquite e dolomite, ocupando espaços vazios nos veios de quartzo. A malaquite e a pseudomalaquite são tardias relativamente aos óxidos, estas fases ocupam espaços vazios no interior dos óxidos ou a cortar os mesmos. Os minerais opacos observados estão dispostos tanto sob a forma de agregados como sob a forma de disseminações. A grande maioria destes é representada por agregados de calcopirite com exsoluções de goethite, bordejada por fases de Cu-S. A geração dos sulfuretos é anterior aos óxidos/hidróxidos de ferro, sendo os sulfuretos presentes cortados pelos óxidos.</p>	 <p><i>Figura 16 – Amostra macroscópica MV06-04.</i></p>  <p><i>Figura 17 - Fases de Cu-S no seio de calcopirite. Observado com microscópio de luz reflectida polarizada (objectiva de x10).</i></p>  <p><i>Figura 18 - Cristal de malaquite a ocupar espaços abertos e fracturas no seio de quartzo macrocristalino. Observado com microscópio de luz transmitida polarizada (objectiva de x10).</i></p>
<p>Amostra: MV06-05</p> <p>Metragem (m): 103,0</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcite, Sericite</p> <p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fortemente fraturada e preenchida por múltiplos veios de quartzo e carbonatos (dolomite e calcite). Existem pelo menos duas gerações de veios: uma primeira de quartzo com dolomite a preencher espaços vazios; e uma segunda (que corta a primeira) de quartzo com preenchimentos de calcite nos espaços vazios. É possível observar efeitos de alteração hidrotermal (sericite) e ausência de minerais opacos.</p>	 <p><i>Figura 19 - Amostra macroscópica MV06-05.</i></p>

<p>Amostra: MV07-02</p> <p>Metragem (m): 238,5</p> <p>Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Óxidos/Hidróxidos de ferro, Rútilo</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo com carbonatos (dolomite) e clastos de rocha encaixante alterado (sericitizado). Existem duas gerações de carbonatos, que apresentam diferentes granulometrias. Alguns veios de quartzo apresentam alternância entre quartzo hialino e leitoso, tal como crescimentos em pente. É possível observar calcopirite sob a forma de agregados a substituir os clastos do encaixante. Em observação microscópica identificam-se pelo menos três gerações de quartzo (intersecção de veios) em que o quartzo tardio é macrocristalino com crescimentos em pente, cortando o quartzo da matriz; este veio é posteriormente cortado por outro veio que corta todos os anteriores e é composto por quartzo microcristalino em associação com dolomite e rútilo. A dolomite aparenta ter reagido com o quartzo com o qual contacta e apresentando orlas de reação química.</p>	<p><i>Figura 20 – Amostra macroscópica MV07-02.</i></p>  <p><i>Figura 21 - Dolomite em contacto com quartzo com reacções de corrosão química. Observado com microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x10).</i></p>
<p>Amostra: MV07-03</p> <p>Metragem (m): 241,0</p> <p>Mineralogia: Quartzo, Calcite, Sericite, Óxidos de ferro</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com múltiplos veios de quartzo alternância entre quartzo hialino e leitoso. Existem pelo menos duas gerações de quartzo (intersecção de veios) e dolomite a preencher fraturas, espaços abertos e os bordos dos veios de quartzo. É possível verificar a existência de agregados de sulfuretos que acompanham os veios com alternâncias de quartzo. O encaixante encontra-se alterado (sericitizado).</p>	<p><i>Figura 22 – Amostra macroscópica MV07-03.</i></p>

Amostra: MV07-04

Metragem (m): 240,5

Mineralogia: Dolomite, Quartzo, Calcopirite, Pirite, Bornite, Fases de Cu-S

Descrição: Amostra de veio dolomítico ± quartzo, fortemente fraturado e intersetado por um veio de quartzo. O veio de quartzo que intersepta o veio carbonatado apresenta alternâncias entre quartzo hialino e leitoso, como o veio carbonatado tem quartzo existem duas gerações de quartzo. Podem ser observados minerais opacos (calcopirite, pirite e bornite) sob a forma de agregados a preencher fracturas, a acompanhar o veio da segunda geração de quartzo ou a substituir clastos encaixantes (xisto cinzento), estando, maioria dos casos, em associação com os carbonatos. Em observação microscópica observam-se três gerações de dolomite: a primeira tem granularidade grosseira e ocupa toda a lâmina; a segunda corresponde a veios com dolomite microcristalina que cortam a dolomite da matriz; e a última geração é expressa por veios quartzo-carbonatados que cortam veios de dolomite microcristalina. Os minerais opacos presentes são pirite, calcopirite, bornite e fases de Cu-S. Os minerais opacos estão distribuídos sob a forma de agregados e disseminados e localizados no seio dos veios carbonatados de primeira geração em associação com calcite. É possível observar grãos de pirite e calcite em espaços vazios dos grãos de calcopirite e halos de alteração de fases de Cu-S nos bordos dos grãos de calcopirite.



Figura 23 – Amostra macroscópica MV07-04.



Figura 24 – Intersecção de veios de dolomite em que o tardio possui uma componente quartzosa. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada (objetiva x5).

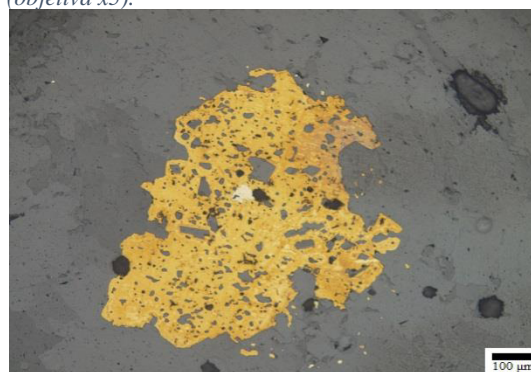


Figura 25 – Grão de calcopirite com espaços abertos preenchidos por carbonatos (dolomite) e pirite. Observado em microscópio de luz reflectida polarizada (objectiva x10).

Amostra: MV07-05

Metragem (m): 241,8

Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Bornite, Cobre nativo, Fases de Cu-S, Óxidos/Hidróxidos de ferro.

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com veios de quartzosos \pm carbonatos, agregados de minério e alteração hidrotermal do encaixante (sericitização). Os veios de quartzo apresentam alternâncias entre quartzo hialino e leitoso com carbonatos (dolomite) a preencher espaços vazios. Os minerais opacos observados dispõem-se sob a forma de agregados fraturados de pirite e calcopirite (decomposta quimicamente para bornite). Nas zonas mais fraturadas observam-se óxidos/hidróxidos de ferro. Em lâmina delgada polida observam-se clastos de rocha encaixante sericitizada, veios de quartzo + dolomite e agregados de minério. Existem duas granularidades de quartzo (microcristalina e grosseira) que são cortadas por um veio de dolomite. O minério é composto por pirite, calcopirite, bornite, fases de Cu-S e encontra-se sob a forma de agregados, cujos são cortados pelos veios carbonatados. Os grãos de pirite estão fortemente fraturados e preenchidos por calcopirite. Tanto a pirite como a calcopirite apresentam evidências de alteração química; foi ainda possível observar a existência de bornite a ocupar fraturas em calcopirite, gerando texturas “flame” e halos de fases de Cu-S a bordejar os grãos de calcopirite.

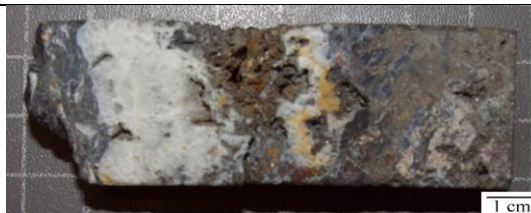


Figura 26 – Amostra macroscópica MV07-05.

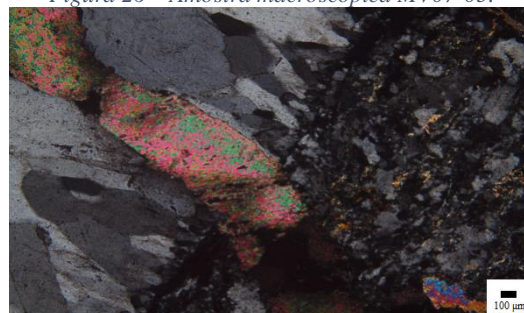


Figura 27 – Quartzo cortado por um veio de dolomite. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva x5).

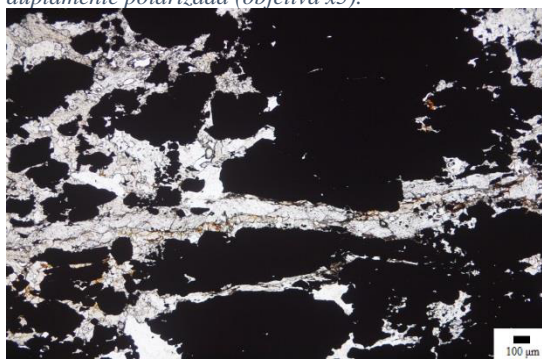


Figura 28 – Agregados de calcopirite cortados pela segunda geração de dolomite. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada (objetiva x5).

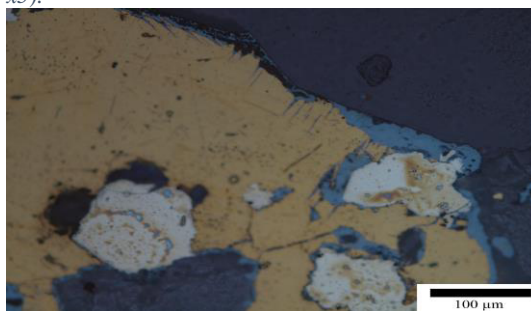


Figura 29 – Grãos de pirite e calcopirite fortemente fraturados, com a calcopirite a ocupar os espaços livres da pirite. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva x40).

Amostra: MV07-07

Metragem (m): 247,6

Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Dolomite, Quartzo, Fases de Cu-S

Descrição: Amostra de veio de dolomite + quartzo (com pelo menos duas gerações, possuindo diferentes granularidades). Observam-se carbonatos (dolomite) a preencher espaços vazios. A presença de minerais opacos (pirite + calcopirite) ocorre sob a forma de agregados associados a clastos de rocha encaixante (xisto negro). Em observação microscópica verifica-se que existem duas gerações de quartzo, a primeira compõe a matriz siliciosa da amostra em conjunto com carbonatos (dolomite ± calcite); a segunda geração de quartzo corresponde a veios com quartzo macrocristalino sob a forma de paliçada. Os carbonatos observados são dolomite e quantidades acessórias de calcite. A dolomite é macrocristalina e dispõe-se sob a forma de veios e a preencher espaços vazios. O minério está associado aos veios dolomíticos e é composto por agregados de calcopirite e disseminações de pirite. Os grãos de calcopirite apresentam decomposição química para fases de Cu-S e espaços vazios preenchidos por quartzo.



Figura 30 - Amostra macroscópica MV07-07.

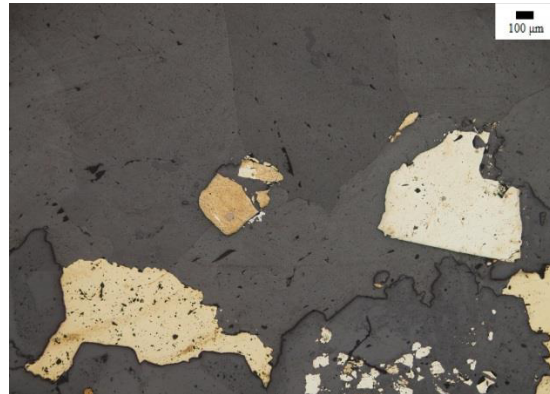


Figura 31 – Mineralização associada a veio dolomítico. Observado em microscópio de luz reflectida polarizada (objectiva x5).

Amostra: MV07-08

Metragem (m): 249,3

Mineralogia: Pirite, Calcopirite, Bornite, Covelite, Quartzo, Dolomite

Descrição: Amostra de veio de quartzo com várias fases de crescimento entre quartzo hialino e leitoso, observam-se clastos de rocha encaixante (xisto cinzento sericitizado e com matéria orgânica) silicificados, fracturas preenchidas por carbonatos e veios carbonatados bordejados por quartzo. Os minerais opacos (pirite, calcopirite) observados estão dispostos sob a forma de agregados que substituem clastos de rocha encaixante. Em lâmina observa-se quartzo com granularidades distintas, de microcristalino a macrocristalino. Os espaços abertos encontram-se preenchidos por carbonatos. Foi possível observar que o minério e os carbonatos estão associados ao veio de quartzo, ocupando espaços livres. Os minerais opacos observados são agregados de calcopirite com quantidades acessórias de pirite e forte alteração química. É possível observar a presença de bornite no seio de calcopirite em conjunto com fases de Cu-S geradas por decomposição química.



Figura 32 – Amostra macroscópica MV07-08.

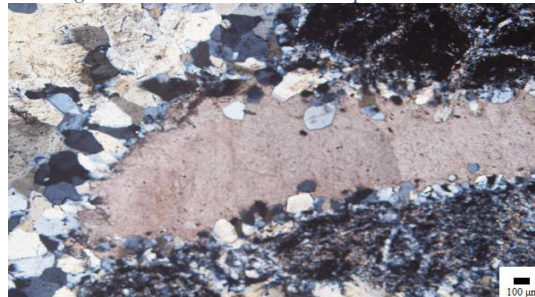


Figura 33 – Veio de dolomite bordejado por quartzo, observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva x5).

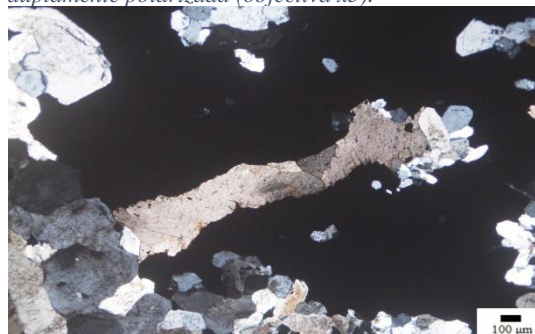


Figura 34 – Dolomite a cortar um grão de calcopirite com forte alteração química, observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva x5).

Amostra: MV09-01

Metragem (m): 193,1

Associação mineral: Pirite, Fases de Cu-S, Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Bornite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com veios de quartzo e dolomite que registam efeitos de uma forte deformação. Observam-se sulfuretos (pirite + calcopirite) de forma disseminada ao longo da amostra. Em lâmina polida delgada observa-se a presença abundante de matéria orgânica, fraturada e preenchida por veios quartzosos com carbonatos (dolomite) a ocupar espaços vazios. Os veios de quartzo apresentam diferenças de granularidade, desde microcristalino com textura de mosaico até granularidades mais grosseiras. Os minerais opacos dispõem-se sob a forma de agregados de pirite e calcopirite ao longo dos veios de quartzosos com carbonatos. Os agregados de opacos apresentam porosidade e alterações químicas acentuadas com a presença de bornite. Também se observam fases de Cu-S a formar halos que envolvem os agregados de pirite e calcopirite.



Figura 35 - Amostra macroscópica MV09-01.

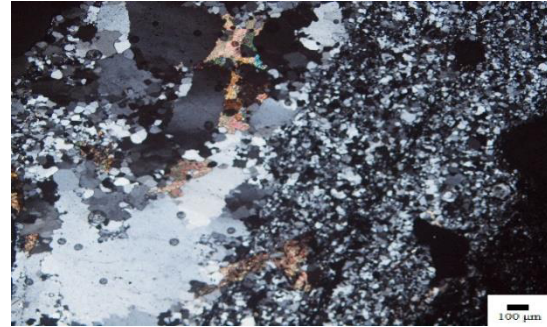


Figura 36 – Diferenças de granularidade dos veios de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).

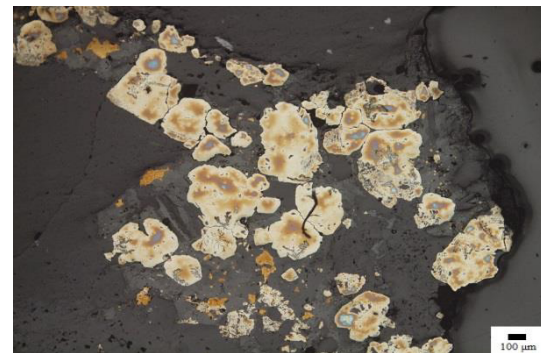


Figura 37 – Agregado de grãos de calcopirite com forte alteração química. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva de x5).

Amostra: MV09-02

Metragem (m): 205,8

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite

Descrição: Amostra do contacto entre veio de quartzo (com anéis de crescimento) e carbonatos (dolomite) e a rocha encaixante (xisto negro) com disseminações de sulfuretos (calcopirite + pirite). Na rocha encaixante observam-se também veios carbonatados (dolomite) que cortam domínios quartzosos.



Figura 38 - Amostra macroscópica MV09-02.

Lâmina: MV09-03(1)

Metragem (m): 206,5

Associação mineral: Quartzo, Grafite, Dolomite, Calcopirite, Bornite, Covelite, Pirite.

Descrição: Lâmina delgada polida na qual se pode observar clastos de rocha encaixante (xisto negro) com a presença de grafite e fortemente fraturados e preenchidos por quartzo. Observam-se duas gerações de quartzo (interseção de veios), nas quais a mais tardia é mais grosseira. Os carbonatos evidenciam apenas uma fase de geração em que ocupam os espaços abertos dos minerais opacos juntamente com quartzo. O minério é composto por agregados de calcopirite e pirite. A calcopirite apresenta decomposição química, sendo bordejada por bornite e covelite. Os agregados de calcopirite estão fraturados e preenchidos por quartzo, carbonato e pirite em quantidades acessórias nas quais é possível observar inclusões de calcopirite. Os minerais opacos surgem associados ao veio de quartzo tardio.

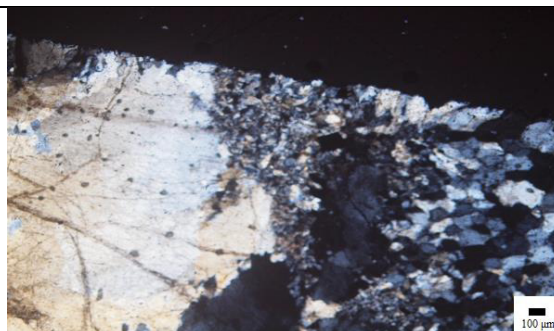


Figura 39 – Duas gerações de veios de quartzo (interseção de veios) com diferentes granularidades. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).



Figura 40 – Agregados de calcopirite cortados por veios de quartzo. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva de x10).

Lâmina: MV09-03(2)

Metragem (m): 206,5

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Bornite, Covelite, Fases de Cu-S

Descrição: Lâmina delgada polida em que se observam duas gerações de veios de quartzo ± carbonatos, com diferentes granularidades, o veio mais tardio é o mais grosseiro. Foi observada intensa silicificação dos clastos da rocha encaixante (xisto cinzento). A segunda geração de quartzo corta as massas de minerais opacos. Estes últimos estão dispostos sob a forma de agregados de calcopirite registando forte alteração química, gerando bornite com textura “flame”. Também se observaram halos de fases de Cu-S a bordejar os agregados de calcopirite. Os agregados têm espaços abertos ocupados por quartzo ± carbonatos.

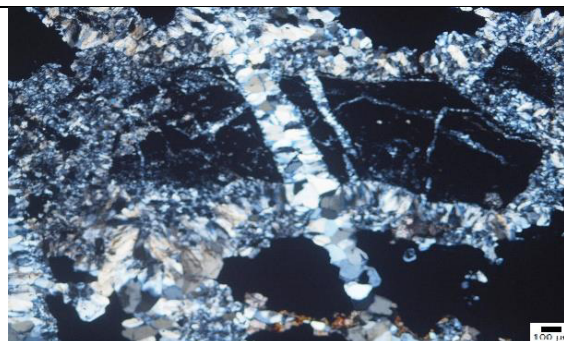


Figura 41 – Interseção de veios de quartzo. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).

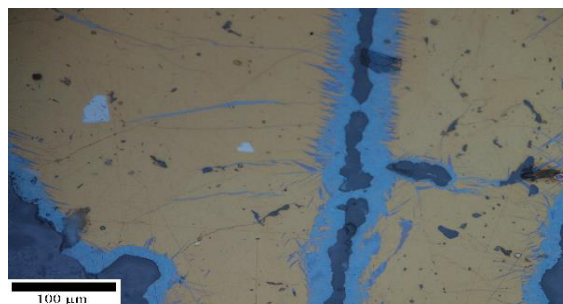


Figura 42 – Grão de calcopirite com bornite com textura em “flames” e halos de fases de Cu-S. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva de x40).

Amostra: MV09-04

Metragem (m): 206,8

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Pirite, Grafite, Rútilo, Goethite

Descrição: Amostra de veio de quartzo ± dolomite com agregados de minério e clastos de rocha encaixante (xisto negro). Os opacos observáveis correspondem a agregados de calcopirite ± pirite disseminada, também se observa rútilo disseminado ao longo da amostra. Os clastos de rocha encaixante apresentam dimensão heterogênea e forte fraturação, na qual se gerou quartzo e dolomite. Na lâmina delgada observam-se grãos de quartzo com granularidade heterométrica, entre microcristalino com texturas em mosaico a granularidades mais grosseiras; o quartzo microcristalino é acompanhado de dolomite a preencher espaços abertos. Os clastos de rocha encaixante (xisto negro) são constituídos por grafite e encontram-se fraturados e preenchidos por quartzo ± dolomite. O minério é constituído por agregados fraturados de calcopirite, com preenchimento de quartzo. Os agregados estão muito alterados, é possível observar a alteração da calcopirite para bornite e covelite, tal como a existência de fases de Cu-S e goethite, a bordejar os agregados de calcopirite e com formas dendriformes no seu seio, respetivamente.



Figura 41- Amostra macroscópica MV09-04.



Figura 44 – Diferentes granularidades dos grãos de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva x5).



Figura 45 – Calcopirite fraturada e preenchida por quartzo, intensa alteração química com geração de bornite e fases de Cu-S e goethite dendriforme, observado com uma objetiva de 10 ampliações.

Amostra: MV09-06

Metragem (m): 210,4

Associação mineral: Pirite, Calcopirite, Rútilo, Grafite, Quartzo, Dolomite

Descrição: Amostra de brecha quartzosa com clastos de rocha encaixante (xisto negros) registando mineralização disseminada de calcopirite e pirite. Apresenta grande quantidade de carbonatos (dolomite) a preencher espaços abertos e clastos da rocha encaixante. Existem duas gerações de quartzo, uma massa microcristalina que é cortada por um veio com maior granularidade. Em lâmina polida delgada os clastos de xisto negro são compostos maioritariamente por grafite e que estão fortemente fraturados e preenchidos por quartzo e dolomite. Existem duas gerações de quartzo (interseção de veios), a primeira geração corresponde a uma massa microcristalina que é cortada por um veio de granularidade mais grosseira. A dolomite apresenta uma geração, a preencher espaços abertos. O minério é composto por disseminações de calcopirite e pirite, nomeadamente no seio de clastos silicificados e em contacto com carbonatos. A calcopirite revela evidências de alteração química, com a presença de bornite. Também se observou a existência de óxidos disseminados ao longo da amostra.



Figura 46 - Amostra macroscópica MV09-06.



Figura 47 – Quartzo microcristalino cortado por veio de quartzo macrocristalino com espaços abertos preenchidos por dolomite. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada (objectiva x5).

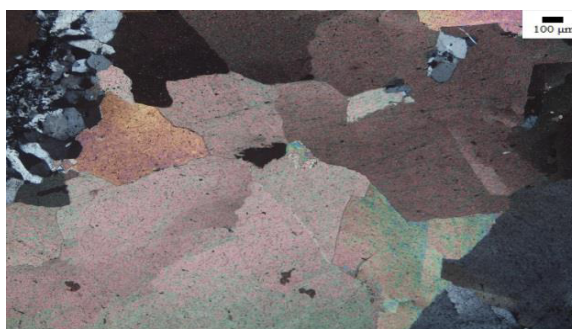


Figura 48 – Veio carbonatado (dolomite) bordejado por quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x5).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

Amostra: MV09-07

Metragem (m): 210,5

Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Grafite, Quartzo, Dolomite, Siderite

Descrição: Amostra do contacto entre o encaixante (xisto negro) e um veio de quartzo com carbonatos (dolomite + siderite) e mineralização disseminada de calcopirite e pirite. Os minerais opacos apresentam-se sob a forma de agregados de calcopirite \pm pirite ou disseminados. Existem duas gerações de quartzo: a primeira com maior granularidade onde é possível observar anéis de crescimento; e uma geração posterior que corta a primeira, constituída por quartzo microcristalino acompanhado por carbonatos (dolomite + siderite).



Figura 49 - Amostra macroscópica MV09-07.

Amostra: MV09-08

Metragem (m): 217,6

Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Grafite, Quartzo, Dolomite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fraturas preenchidas por quartzo, carbonatos (dolomite) e agregados de mineralização. Observam-se duas gerações de quartzo, evidenciadas pelas diferenças de granularidade. A dolomite ocupa espaços abertos. Em lâmina polida delgada observa-se que o encaixante está fraturado e preenchido por duas gerações de quartzo, um microcristalino e um macrocristalino (apresentando múltiplas gerações de crescimento), o quartzo microcristalino é acompanhado pela presença de carbonato (dolomite) a preencher espaços abertos. O veio carbonatado corta o quartzo, sendo bordejado pelo último, este quartzo é macrocristalino e apresenta-se disposto em paliçada. Os sulfuretos (pirite e calcopirite) apresentam-se sob a forma de disseminações e agregados. A rocha encaixante apresenta disseminações de pirite acompanhadas de quartzo microcristalino. Os agregados são compostos por calcopirite preenchida por fases carbonatadas (dolomite) e quantidades menores de pirite subeuédrica.



Figura 50 - Amostra macroscópica MV09-08.

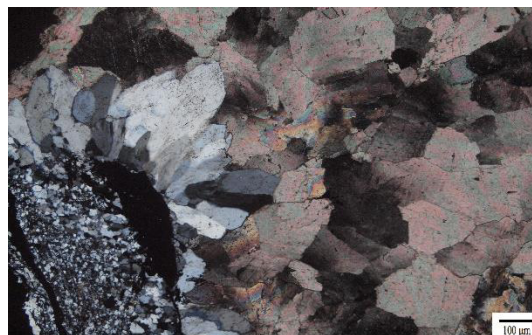


Figura 51 – Contacto carbonatos com quartzo em paliçada. Luz transmitida duplamente polarizada, utilizando uma ampliação de 10 vezes.

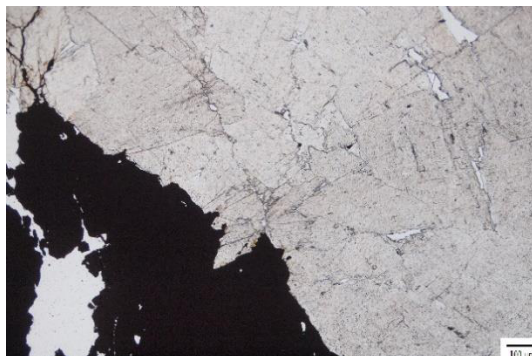


Figura 52 – Sulfuretos (calcopirite) sob a forma de agregado em contacto com carbonatos (dolomite). Luz transmitida polarizada x5.

Amostra: MV09-09


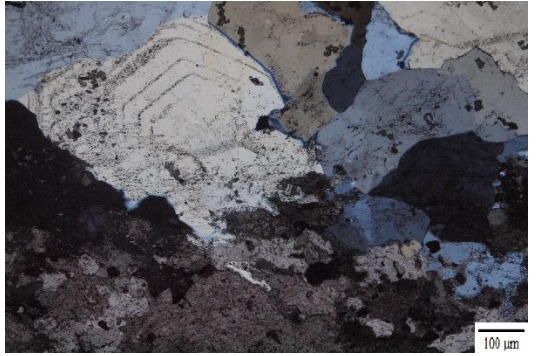
Metragem (m): 237,7


Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Siderite, Pirite e Arsenopirite.

Descrição: Amostra de veio carbonatado (siderite) fraturado e preenchido por veios de quartzo + dolomite que cortam a amostra. Existem pelo menos duas gerações de quartzo. observaram-se disseminações de sulfuretos (pirite e arsenopirite).



Figura 53 - Amostra macroscópica MV09-09.

<p>Amostra: MV09-10</p> <p>Metragem (m): 238,6</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Pirite, Calcopirite, Fases de Cu-S</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio quartzo-carbonatado (siderite), com quartzo onde observam-se anéis de crescimento, evidenciando múltiplas fases de cristalização. Os minerais opacos (pirite) encontram-se disseminados. Em lâmina delgada observa-se um veio de quartzo que corta os carbonatados (siderite), o quartzo apresenta texturas em pente e bordos que sofreram reações químicas com a siderite contactante, estando corroídos e preenchidos por carbonato. Os carbonatos apresentam espaços abertos preenchidos por quartzo e sulfuretos. Os sulfuretos presentes são calcopirite e pirite e encontram-se sob a forma de disseminações. A calcopirite apresenta decomposição química para fases secundárias de Cu-S.</p>	<p><i>Figura 54 - Amostra macroscópica MV09-10.</i></p>  <p><i>Foto 55 – Contacto entre o veio quártzico e a siderite encaixante, observado num microscópio de luz transmitida duplamente polarizada, objetiva x5.</i></p>

<p>Amostra: MV09-11</p> <p>Metragem (m): 239,4</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Dolomite, Grafite, Pirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo, apresentando contacto à faca com o encaixante (xistos negros), com presença abundante de carbonato (siderite) e disseminações de pirite. O preenchimento carbonatado preenche os espaços vazios, acompanhado por uma geração de sulfuretos (pirite). Os clastos do encaixante encontram-se fraturados e preenchidos por carbonato (siderite).</p>	<p><i>Figura 56 - Amostra macroscópica MV09-11.</i></p>

Amostra: MV09-12

Metragem (m): 258,6

Associação mineral: Quartzo, Siderite, Dolomite, Pirite, Arsenopirite, Grafite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com várias fraturas preenchidas por quartzo e siderite, possui também disseminações de sulfuretos (Pirite, calcopirite e arsenopirite). Existem pelo menos duas gerações de veios de quartzo e uma geração de siderite que preenche os espaços abertos e fraturas. Em lâmina polida delgada observa-se que a rocha encaixante experienciou alteração hidrotermal (sericitizada) e múltiplas fraturas preenchidas por quartzo e siderite, também se observaram disseminações de sulfuretos (pirite, calcopirite e arsenopirite). Existem pelo menos duas gerações de veios de quartzo (interseção de veios) e uma de siderite + dolomite que preenche os espaços abertos e fraturas encaixante. Os minerais opacos são disseminações de pirite e agregados de calcopirite e arsenopirite. As disseminações de pirite estão principalmente nos contactos com a rocha encaixante. Os agregados de calcopirite apresentam-se com decomposição química e preenchidos por quartzo e carbonatos.



Figura 57 - Amostra macroscópica MV09-12.



Figura 58 – Veio carbonatado (calcite) Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva x5).



Figura 59 – Agregados de calcopirite e arsenopirite em associação com quartzo e carbonatos. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva x10).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

Amostra: MV09-13

Metragem (m): 259,5

Associação mineral: Siderite, Dolomite, Pirite, Grafite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplos veios carbonatados (siderite, dolomite). Observou-se sulfuretos (pirite) sob a forma de disseminações ao longo da amostra.

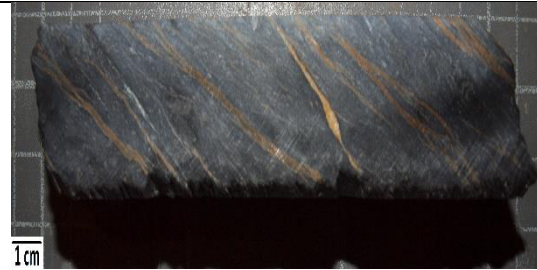


Figura 60 - Amostra macroscópica MV09-13

Amostra: MV09-14

Metragem (m): 260,8

Associação mineral: Quartzo, Calcopirite, Pirite, Arsenopirite, Siderite, Calcite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com textura brechóide fraturada e preenchida por duas gerações de carbonatos, uma primeira de siderite e calcite que é cortada por uma segunda geração que é composta apenas por calcite. Os sulfuretos (pirite, calcopirite e arsenopirite) estão disseminados ao longo da amostra.



Figura 61 - Amostra macroscópica MV09-14

Amostra: MV09-15

Metragem (m): 261,4

Associação mineral: Pirite, Siderite, Rútulo, Quartzo

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fraturas preenchidas por siderite. Os minerais opacos (pirite) encontram-se disseminados.

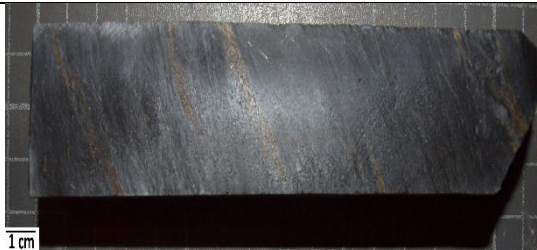


Figura 62 - Amostra macroscópica MV09-15

Amostra: MV09-16



Metragem (m): 274,0


Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Dolomite, Rútulo, Quartzo

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com agregados de minério (pirite e calcopirite), uma geração de carbonatos e duas de quartzo. Os minerais opacos (pirite e calcopirite) encontram-se disseminados.



Figura 63 - Amostra macroscópica MV09-16

<p>Amostra: MV09-17 Metragem (m): 276,2 Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Siderite, Quartzo, Dolomite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada por um veio de carbonato (dolomite) e quartzo. Observaram-se clastos de rocha encaixante e siderite tardia. Os minerais opacos estão em agregados (calcopirite) no seio dos carbonatos e disseminados (pirite) no encaixante. Em lâmina delgada polida observam-se efeitos de alteração hidrotermal (sericitização e silicificação). O quartzo tem pelo menos duas gerações, os clastos de rocha encaixante são bordejados por quartzo macrocristalino disposto em paliçada. Os sulfuretos (calcopirite e pirite) encontram-se agregados e são compostos maioritariamente por calcopirite e quantidades menores de pirite a preencher veios carbonatados.</p>	<p><i>Figura 64 - Amostra macroscópica MV09-17.</i></p>  <p><i>Imagem 65 – Veio carbonatado a cortar clasto de rocha encaixante. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva X5).</i></p>
<p>Esta amostra foi sujeita a análises complementares.</p>	

<p>Amostra: MV09-18 Metragem (m): 278,8 Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Rútilo, Quartzo, Dolomite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) cortada por múltiplos veios de dolomite, existem pelo menos duas gerações de carbonatos. Os opacos ocorrem sob a forma de agregados de calcopirite ± pirite em ambas a gerações.</p>	<p><i>Figura 2 - Amostra macroscópica MV09-18.</i></p>

Amostra: MV09-21

Metragem (m): 305,3

Associação mineral: Arsenopirite, Pirite, Rútilo, Quartzo, Gersdorffite, Turmalina, Dolomite

Descrição: Amostra de contacto entre rocha encaixante (xisto negro) rica em turmalina com agregados de sulfuretos (pirite) e veio de quartzo, com disseminações de arsenopirite. Em lâmina observam-se diferentes granularidades dos grãos de quartzo e a presença de grãos de turmalina e rútilo disseminados nas zonas do veio de quartzo mais próximas ao encaixante turmalinizado. O veio tem quantidades acessórias de dolomite associada. Os minerais opacos observados são agregados de calcopirite \pm arsenopirite e disseminações de pirite. Os agregados de minerais opacos estão associados a zonas de maior cristalinidade do quartzo, que tem preenchimentos de turmalina e carbonatos.



Figura 3 - Amostra macroscópica MV09-21.

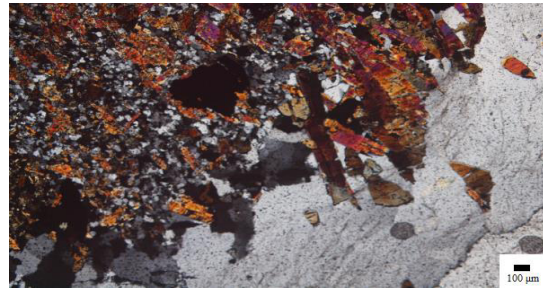


Figura 68 – Contacto entre veio de quartzo grosseiro e encaixante turmalinizado. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x5).

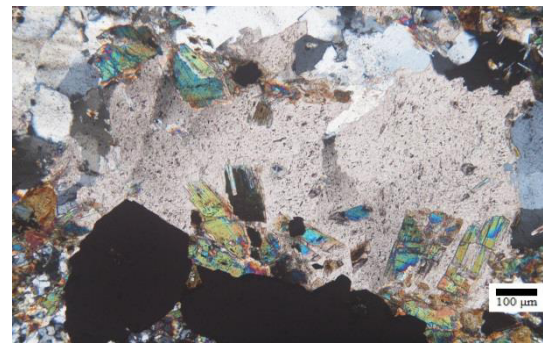

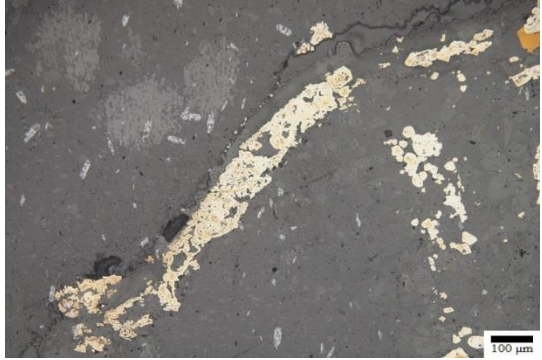



Figura 69 – Veio quártzico com carbonatos (dolomite) e turmalina em associação com agregados de calcopirite. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x10).

<p>Amostra: MV09-22 Metragem (m): 306,3 Associação mineral: Calcopirite, Dolomite, Quartzo, Turmalina</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante com sulfuretos (pirite, calcopirite). Observou-se fracturação e preenchimentos carbonatados (dolomite). Os minerais opacos encontram-se disseminados. Em observação microscópica observa-se alteração hidrotermal (sericitização, silicificação, turmalinização e carbonatização). A amostra é cortada por veios carbonatados (dolomite) com quartzo, turmalina e disseminações de calcopirite. São observáveis pelo menos duas gerações de carbonatos e quartzo: as primeiras estão presentes na matriz do encaixante; a segunda geração é materializada por veios.</p>	<p><i>Figura 70 - Amostra macroscópica MV09-22.</i></p>  <p><i>Figura 71 – Veio carbonatado (dolomite) a cortar um veio quartzoso concorrendo ao refinamento do minério (calcopirite). Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objectiva de x10)</i></p>

<p>Amostra: MV10-01 Metragem (m): 159,0 Associação mineral: Quartzo, Siderite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com agregados e disseminações de pirite e calcopirite, tem um domínio com carácter grauváquico, fracturação e preenchimento dos espaços vazios por siderite. Os minerais opacos encontram-se principalmente sob a forma de agregados de pirite ± calcopirite preenchendo espaços abertos em quartzo ou siderite.</p>	<p><i>Figura 72 - Amostra macroscópica MV10-01.</i></p>

Amostra: MV10-03

Metragem (m): 170,6

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Arsenopirite, Grafite

Descrição: Amostra de veio de quartzo-carbonatado, com quartzo que apresenta múltiplas fases de crescimento e clastos de rocha encaixante (xisto negro). Os clastos de rocha encaixante são bordejados por pirite com espaços abertos preenchidos por carbonatos. Observa-se fracturação tardia que corta o veio quartzo-carbonatado (quartzo \pm dolomite), que apresenta arsenopirite nos bordos. Em lâmina polida delgada observa-se que existe mais do que uma geração de quartzo, com diferenças de granularidade (microcristalino e macrocristalino). Também existem duas gerações de carbonatos, a primeira geração de carbonato é acompanhada por quartzo microcristalino, a segunda geração de carbonatos corta quartzo macrocristalino. Os sulfuretos existentes são arsenopirite e quantidades menores de pirite, dispostos sob a forma de agregados a preencher veios carbonatados.



Figura 734 - Amostra macroscópica MV10-03.



Imagem 74 – Intersecção de veios carbonatados (dolomite). Observado com microscópio de luz transmitida duplamente polarizada, objetiva de x5.



Imagem 75 – Agregado de arsenopirite no seio de um veio dolomítico. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objectiva. X5).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

Amostra: MV10-04


Metragem (m): 173,0


Associação mineral: Quartzo, Pirite, Grafite, Siderite, Dolomite



Descrição: Amostra de rocha encaixante cortada por veio de siderite + dolomite \pm quartzo, com pirite em agregados no veio e no encaixante. O veio apresenta na sua zona central quartzo + dolomite e na zona periférica siderite acompanhada por quantidades acessórias de dolomite e agregados de pirite.



Figura 765 - Amostra macroscópica MV10-04.

<p>Amostra: MV10-05 Metragem (m): 174,2 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Pirite, Malaquite, Bornite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fraturada e preenchida por quartzo e dolomite. Os sulfuretos existentes encontram-se agregados e em disseminações estando ocasionalmente acompanhados por sulfatos de cobre.</p>	<p><i>Figura 77 - Amostra macroscópica MV10-05.</i></p>

<p>Amostra: MV10-06 Metragem (m): 178,5 Associação mineral: Pirite, Quartzo, Siderite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com pelo menos duas gerações de fracturação. A primeira com um preenchimento de quartzo + siderite e disseminações de pirite, e a segunda, com fraturas preenchidas por siderite.</p>	<p><i>Figura 78 - Amostra macroscópica MV10-06.</i></p>

<p>Amostra: MV10-08 Metragem (m): 187,1 Associação mineral: Calcopirite, Pirite, Quartzo, Dolomite, Sericite</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo (com anéis de crescimento) bordejado por carbonatos. Os clastos de rocha encaixante estão fortemente fraturados e preenchidos por quartzo e dolomite. Observou-se que a amostra experienciou fenómenos de alteração hidrotermal (sericitização) e a existência de massas sulfuretadas (calcopirite ± pirite) no interior do veio. Em observação microscópica observa-se a fracturação e preenchimento dos clastos da rocha encaixante com quartzo. Alguns grãos de quartzo apresentam crescimentos em pente. Observam-se duas gerações de quartzo, em que a geração tardia corresponde a quartzo de menor granularidade a cortar quartzo macrocristalino. Os minerais opacos encontram-se agregados (calcopirite ± pirite). A calcopirite apresenta espaços abertos preenchidos por quartzo e dolomite.</p>	<p><i>Figura 79 - Amostra macroscópica MV10-08.</i></p>  <p><i>Figura 80 - Dolomite e quartzo em associação com calcopirite. Observado em microscópio de luz transmitida polarizada (objectiva de x5).</i></p>
<p>Esta amostra foi sujeita a análises complementares.</p>	

Amostra: MV10-09

Metragem (m): 187,6

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Pirite, fases de Cu-S

Descrição: Amostra de veio quartzo-carbonatado fraturado com textura brechóide. Observa-se que a dolomite concentra-se no contacto entre o veio e os clastos de rocha encaixante. Os sulfuretos (calcopirite \pm pirite) encontram-se em agregados e disseminações. Observou-se fracturação tardia que corta o veio, preenchida por quartzo + pirite. Em observação de microscópica da lâmina delgada polida, observaram-se pelo menos duas gerações de carbonatos e quartzo, devido às diferenças de granularidade existentes em ambos. Os clastos de rocha encaixante (xisto negro) estão fraturados e preenchidos por carbonatos (dolomite) e disseminações de sulfuretos (calcopirite e pirite). A calcopirite e pirite estão disseminadas e/ou em agregados. Os agregados de calcopirite estão associados a fases carbonatadas (dolomite) e quartzo, e preenchidos por quartzo microcristalino e carbonato.



Figura 81 - Amostra macroscópica MV10-09.

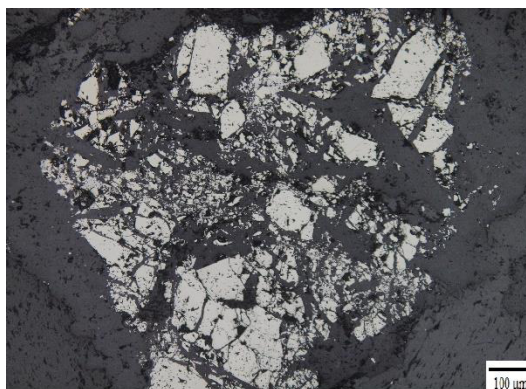


Imagem 82 – Agregado de calcopirite fortemente fraturado e preenchido por quartzo e carbonato. Observado em microscópio de luz refletida polarizada (objectiva x10).

Amostra: MV10-10

Metragem (m): 190,2

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Bornite, Fases de Cu-S

Descrição: Amostra de veio de quartzo fortemente fraturada com dolomite e agregados de sulfuretos (calcopirite, bornite). Observando a lâmina delgada polida verifica-se que os carbonatos e o quartzo apresentam uma granularidade muito grosseira e mais que fase de geração, o quartzo apresenta texturas em pente. Os veios de quartzo macrocristalino são bordejados por quartzo microcristalino em paliçada, a zona interna dos veios é composta por quartzo macrocristalino. Existem dois tipos distintos de carbonatos (dolomite). Maioria dos sulfuretos (agregados de calcopirite \pm pirite) estão associados à dolomite e ao quartzo.



Figura 83 - Amostra macroscópica MV10-10.

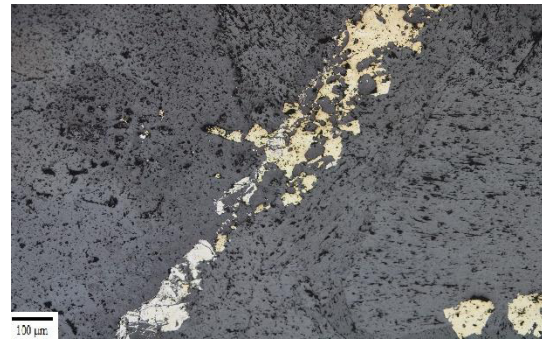


Figura 84 – Agregado de calcopirite \pm pirite em associação com carbonatos e quartzo. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada. Observado com uma objetiva de X5.

Amostra: MV10-11

Metragem (m): 197,2

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada por duas gerações de veios. A primeira geração de veios de quartzo é intersetada por veios de quartzo preenchidos por dolomite. Os minerais opacos são disseminações de pirite \pm calcopirite na primeira geração de veios ou preenchendo clastos da rocha encaixante.



Figura 85 - Amostra macroscópica MV10-11.

Amostra: MV10-12

Metragem (m): 208,3

Associação mineral: Siderite, Quartzo

Descrição: Veio de siderite com cristais centimétricos que apresentam várias fases de crescimento e granularidades variadas. A amostra está fraturada e preenchida por quartzo. Em observação microscópica a siderite apresenta pelo menos duas gerações distintas: a primeira geração é prévia ao veio de quartzo que intersecta a amostra; a segunda geração é posterior, corta o veio de quartzo, apresentando vários ciclos de reativação do sistema. Não foram observados minerais opacos.



Figura 86 – Amostra macroscópica MV10-12.

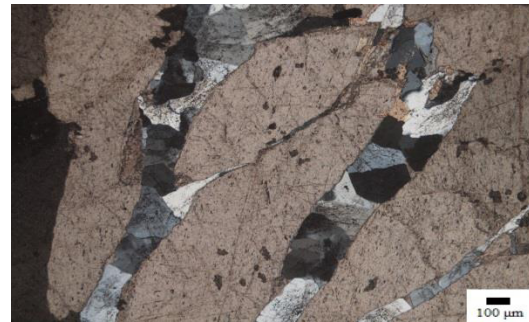


Figura 87 – Veio quártzico a cortar siderite. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x5).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

Amostra: MV10-13

Metragem (m): 218,3

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Siderite, Rútilo, Arsenopirite, Calcopirite

Descrição: Amostra de veio de quartzo (com anéis de crescimento) com clastos do encaixante (xisto negro) e sulfuretos em agregados (calcopirite \pm arsenopirite) e disseminações. Os clastos apresentam uma fracturação intensa e um preenchimento carbonatado (siderite e dolomite), a dolomite corta a siderite. Os veios de quartzo cortam os carbonatos. Os agregados de sulfuretos estão nos contactos entre o veio e os clastos da rocha encaixante. Em observação microscópica verifica-se o registo de alteração hidrotermal com sericitização e cloritização dos clastos da rocha encaixante. Os veios de siderite são cortados por veios de quartzo com textura em mosaico. Existem duas gerações de veios de quartzo: a primeira corta os veios de siderite; a segunda geração é de quartzo mais grosseiro e corta a primeira geração de quartzo. Os minerais opacos são calcopirite e arsenopirite sob a forma de disseminações em clastos alterados ou agregados ao longo dos veios de quartzo macrocristalino.



Figura 88 - Amostra macroscópica MV10-13.

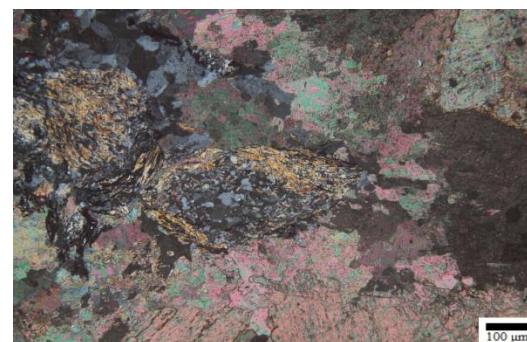




Figura 89 – dolomite a bordejar clasto fortemente sericitizado e silicificado. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de x10).




Figura 90 – Calcopirite e arsenopirite sob a forma de agregados no seio de um veio de quartzo macrocristalino. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objectiva de x5).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

<p>Amostra: MV11-02 Metragem (m): 206,1 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada por veios de quartzo (com múltiplas fases de crescimento) + dolomite a preencher a fracturação. As disseminações de sulfuretos (calcopirite + pirite) estão associadas aos veios.</p>	<p><i>Figura 91 - Amostra macroscópica MV11-02.</i></p>

<p>Amostra: MV11-03 Metragem (m): 208,9 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra do contacto entre uma brecha quartzosa com clastos de rocha encaixante (xisto negro) e um veio carbonatado (dolomite). O quartzo apresenta múltiplas fases de crescimento e os clastos do encaixante estão fortemente fraturados e preenchidos por quartzo + dolomite. Observaram-se sulfuretos (calcopirite + pirite) de forma disseminadas e em agregados.</p>	<p><i>Figura 92 - Amostra macroscópica MV11-03.</i></p>

<p>Amostra: MV11-04 Metragem (m): 216,8 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Bornite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) que é cortada por duas gerações de veios de quartzo + dolomite. A primeira geração registou um forte dobramento e a segunda, corta a primeira. Os sulfuretos estão associados a ambas as fases de forma disseminada e em agregados nos contactos com o encaixante.</p>	<p><i>Figura 93 - Amostra macroscópica MV11-04.</i></p>

Amostra: MV11-05

Metragem (m): 218,0

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite

Descrição: Amostra da rocha encaixante (xisto negro) afetada por um dobramento com veios preenchidos com carbonatos (dolomite), os veios tem espaços abertos preenchidos por quartzo + dolomite. Os sulfuretos (calcopirite + pirite) estão associados à primeira geração de carbonatos, sob a forma de agregados.

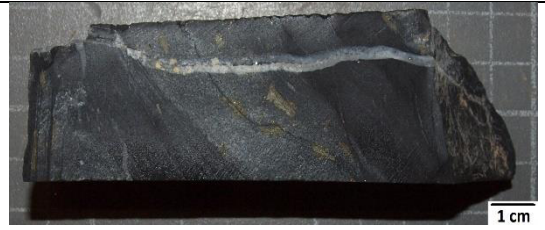


Figura 94 - Amostra macroscópica MV11-05.

Amostra: MV11-07

Metragem (m): 278,9

Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Pirite, Fases de Cu-S

Descrição: Amostra de contacto entre um veio de quartzo (com múltiplas fases de crescimento) e a rocha encaixante (xisto negro), apresentando pelo menos uma fase de deformação. O veio de quartzo tem clastos de rocha encaixante (xisto negro) e é bordejado por dolomite com disseminações de calcopirite ± pirite + fases secundárias de Cu-S.



Figura 95 - Amostra macroscópica MV11-07.

Amostra: MV12-02
Metragem (m): 201,6
Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Siderite, Pseudomalaquite, Pirite

Descrição: Amostra de rocha encaixante com registo de alteração hidrotermal (sericitização, cloritização, carbonatização) e veios de quartzo + dolomite. Existem pelo menos duas gerações de carbonatos. A pseudomalaquite encontra-se a preencher fraturas nos clastos do encaixante. Não se observaram minerais opacos. Lâmina delgada de rocha fortemente alterada em que observam-se pelo menos duas gerações de quartzo e uma geração de carbonatos, acompanhada de quartzo. Os minerais opacos são disseminações de pirite e calcopirite associadas aos clastos alterados e aos veios carbonatados. Também se observaram pseudomorfoses de goethite, a substituir grãos de pirite.



Figura 96 – Amostra macroscópica MV12-02.

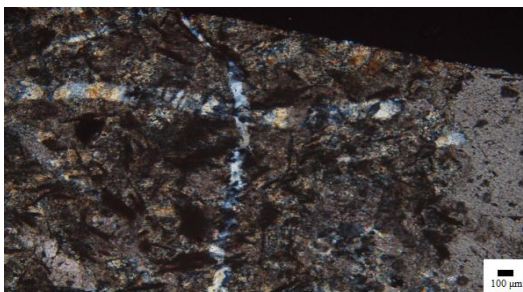


Figura 97 – Interseção de veios de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x10).



Figura 98. – Veios carbonatado (dolomite) bordejado por quartzo e disseminações de calcopirite. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objectiva de 5x).

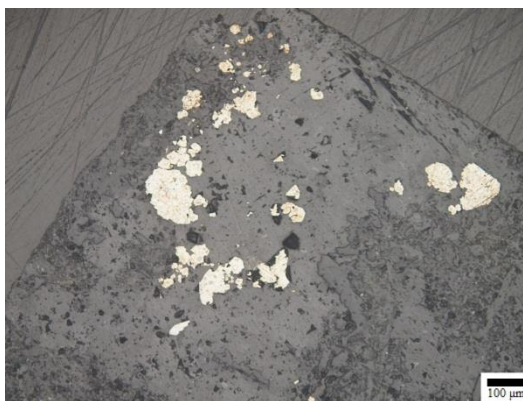





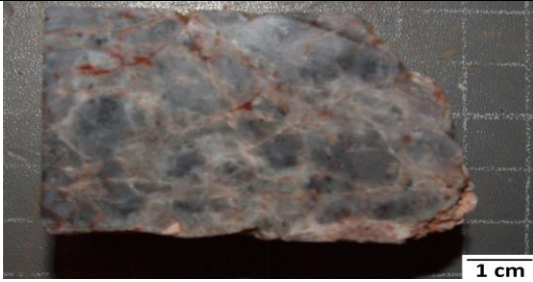
Figura 99 – Agregados de calcopirite em associação com dolomite. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva de 10x).


Esta amostra foi sujeita a análises complementares.


<p>Amostra: MV12-04</p> <p>Metragem (m): 208,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite, Óxidos e hidróxidos de ferro</p>	 <p><i>Figura 100 - Amostra macroscópica MV12-04.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de brecha quartzosa com clastos da rocha encaixante (xisto negro). Os carbonatos (dolomite) preenchem espaços livres. Os minerais opacos são pirite ± calcopirite em disseminações que bordejam os clastos de rocha encaixante.</p>	


<p>Amostra: MV12-05</p> <p>Metragem (m): 213,7</p> <p>Associação mineral: Turmalina, Sericite, Quartzo, Dolomite, Arsenopirite, Calcopirite, Pirite</p>	 <p><i>Figura 101 - Amostra macroscópica MV12-05.</i></p>
<p>Descrição: Amostra da rocha encaixante fortemente fraturada e alterada hidrotermalmente (carbonatização, sericitização, silicificação e turmalinização). A fracturação dos clastos é preenchida por quartzo e dolomite. Os clastos têm disseminações de sulfuretos (arsenopirite, calcopirite e pirite).</p>	


<p>Amostra: MV12-06</p> <p>Metragem (m): 219,2</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Arsenopirite, Pirite</p>	 <p><i>Figura 102 - Amostra macroscópica MV12-06.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada por veio de quartzo + dolomite e com disseminações e agregados de minerais opacos (calcopirite, arsenopirite, pirite) em fraturas e bordos dos clastos do encaixante afetados pelo veio.</p>	


<p>Amostra: MV12-07 Metragem (m): 302,8 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Turmalina</p>	 <p><i>Figura 103 - Amostra macroscópica MV12-07.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com forte fracturação e registo da alteração hidrotermal (turmalinização e silicificação). Observa-se uma forte silicificação da amostra e fracturação preenchida por dolomite. Não foram observados minerais opacos.</p>	


<p>Amostra: MV12-08 Metragem (m): 308,8 Associação mineral: Pirite, Turmalina, Quartzo, Dolomite, Sericite</p>	 <p><i>Figura 104 - Amostra macroscópica MV12-08.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fraturas preenchidas por quartzo + dolomite. Observam-se pelo menos duas gerações de fraturas: a primeira com preenchimentos de quartzo e clastos de rocha encaixante; a segunda geração corta a primeira, com preenchimento carbonatado (dolomite) em que observam-se disseminações de pirite.</p>	


<p>Amostra: MV12-09 Metragem (m): 327,4 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Turmalina, Pirite, Calcopirite, Arsenopirite</p>	 <p><i>Figura 105 - Amostra macroscópica MV12-09.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de encaixante (xisto cinzento) com múltiplas fraturas, com pelo menos duas gerações de quartzo. A primeira de dolomite + quartzo, seguida de uma geração de quartzo, que corta a primeira. Os sulfuretos (calcopirite + pirite ± arsenopirite) apresentam-se em agregados (calcopirite e pirite) e disseminações (arsenopirite).</p>	


<p>Amostra: MV12-10</p> <p>Metragem (m): 333,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Sericite</p>	 <p><i>Figura 106 - Amostra macroscópica MV12-10.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) fraturado e preenchido por carbonatos (dolomite). Observam-se duas gerações de carbonatos, ambas com o mesmo preenchimento carbonatado a ocupar os espaços vazios, acompanhadas de pirite ± calcopirite em agregados na primeira geração de fracturação</p>	


<p>Amostra: MV12-11</p> <p>Metragem (m): 329,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Grafite, Pirite, Calcopirite, Arsenopirite, Turmalina, Sericite.</p>	 <p><i>Figura 107 - Amostra macroscópica MV12-11.</i></p>
<p>Descrição: Amostra do contacto entre rocha encaixante (xisto negro) e um veio quartzoso. Observa-se fracturação preenchida por agregados de sulfuretos (pirite ± calcopirite ± arsenopirite) e dolomite. Os bordos dos agregados sulfuretados registam alteração hidrotermal (sericitização e turmalinização).</p>	


<p>Amostra: MV12-12</p> <p>Metragem (m): 330,6</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Pirite, Dolomite, Turmalina, Grafite</p>	 <p><i>Figura 108 - Amostra macroscópica MV12-12.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplas fraturas e preenchimentos de sulfuretos e quartzo. Observa-se silicificação do encaixante, agregados de sulfuretos (pirite) e dolomite ao nos contactos com o encaixante. A sulfidização está associada à brechificação do quartzo.</p>	


<p>Amostra: MV12-13 Metragem (m): 341,1 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Turmalina, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de contacto entre veio de dolomite e brecha de quartzo. Observa-se o registo de alteração hidrotermal, com silicificação e turmalinização do encaixante. Os clastos de rocha encaixante apresentam-se preenchidos por sulfuretos (pirite + calcopirite). O veio de dolomite apresenta clastos do encaixante.</p>	<p><i>Figura 109 - Amostra macroscópica MV12-13.</i></p>


<p>Amostra: MV12-15 Metragem (m): 337,8 Associação mineral: Calcite, Siderite, Quartzo, Pirite, Calcopirite, Sericite, Turmalina.</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) fortemente fraturada e preenchida por carbonatos (dolomite e siderite) e sulfuretos (pirite + calcopirite ± bornite). Regista alteração hidrotermal (silicificação, sericitização e turmalinização) e os sulfuretos dispõem-se ao longo dos veios carbonatados sob a forma de disseminações.</p>	<p><i>Figura 110 - Amostra macroscópica MV12-15.</i></p>


<p>Amostra: MV12-16 Metragem (m): 338,4 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Turmalina</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) que regista forte dobramento e fracturação. Observaram-se duas fases de fracturação, com preenchimentos de quartzo + carbonato. As disseminações de sulfuretos (pirite, calcopirite) encontram-se a preencher fraturas.</p>	<p><i>Figura 111 - Amostra macroscópica MV12-16.</i></p>




<p>Amostra: MV13-02 Metragem (m): 193,1 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	 <p>Figura 112 - Amostra macroscópica MV13-02.</p>
---	--


<p>Amostra: MV13-03 Metragem (m): 196,1 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Turmalina, Grafite</p>	 <p>Figura 113 - Amostra macroscópica MV13-03.</p>
---	--


<p>Amostra: MV13-04 Metragem (m): 205,1 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Arsenopirite, Bornite, Fases de Cu-S</p>	 <p>Figura 114 - Amostra macroscópica MV13-04.</p>
---	--


<p>Amostra: MV13-06</p> <p>Metragem (m): 204,3</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de brecha de quartzo (múltiplas fases de crescimento) com clastos de rocha encaixante (xisto negro). A amostra apresenta forte fracturação dos clastos de xisto negro, preenchidos por quartzo e dolomite. Os sulfuretos (pirite + calcopirite) encontram-se em agregados e disseminações nos clastos de xisto negro.</p>	<p><i>Figura 115 - Amostra macroscópica MV13-06.</i></p>


<p>Amostra: MV13-07</p> <p>Metragem (m): 204,1</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada pelo menos por duas gerações de veios de quartzo e dolomite. No veio de quartzo de maior envergadura observa-se pirite + calcopirite em agregados, apenas nos domínios de interceção com a segunda geração de veios (que cortam o primeiro) é que se observa a geração de calcopirite, com dolomite a preencher espaços vazios.</p>	<p><i>Figura 116 - Amostra macroscópica MV13-07.</i></p>

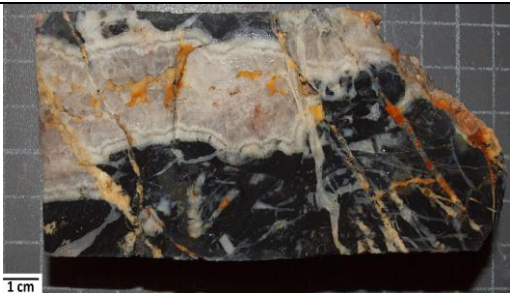
<p>Amostra: MV13-08 Metragem (m): 218,4 Mineralogia: Quartzo, R�t�lo, Dolomite, Calcopirite, Pirite,</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo � carbonatos e clastos de rocha encaixante (xisto cinzento). Observam-se crescimentos em pente no quartzo e agregados de minério (pirite, calcopirite) que preenchem os clastos da rocha encaixante. Lâmina de amostra de veio de quartzo � dolomite com clastos de encaixante e disseminações de sulfuretos (pirite, calcopirite, arsenopirite). Os clastos de rocha do encaixante registam forte sericitização, silicificação e carbonatização. � possível observar quartzo com duas granularidades distintas, microcristalina (texturas em mosaico) e macrocristalina com múltiplas fases de crescimento, texturas em pente, e uma geração de dolomite a preencher espaços abertos no quartzo. Os minerais opacos observados foram disseminações de pirite, calcopirite e arsenopirite, nas zonas de contacto entre o quartzo e os carbonatos. Os gr�os dos minerais opacos são bordejados por fases secundárias de Cu-S. O r�t�lo está disseminado nos clastos de rocha encaixante.</p>	<p><i>Figura 117 – Amostra macroscópica MV13-08.</i></p>  <p><i>Figura 118 – Anéis de crescimento de um cristal de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).</i></p>  <p><i>Figura 119 – Grãos de calcopirite e arsenopirite em associação com quartzo e carbonatos. Observado com um microscópio de luz refletida polarizada (objetiva de x10).</i></p>


<p>Amostra: MV13-09 Metragem (m): 229,9 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Fases de Cu-S, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante em contacto com um veio de quartzo, com preenchimentos carbonatados (dolomite) e presença de minerais opacos (calcopirite + pirite).</p>	<p><i>Figura 120 - Amostra macroscópica MV13-09.</i></p>

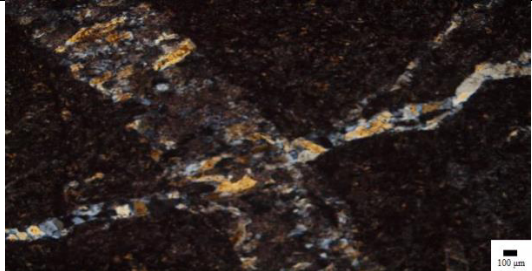

<p>Amostra: MV14-01</p> <p>Metragem (m): 182,0</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com veios de quartzo + dolomite. Existem pelo menos duas gerações de veios. Observaram-se disseminações de sulfuretos (pirite + calcopirite) no encaixante e nos contactos com os veios.</p>	<p><i>Figura 121 - Amostra macroscópica MV14-01.</i></p>


<p>Amostra: MV14-02</p> <p>Metragem (m): 186,2</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Pirite, Arsenopirite, Fases de Cu-S</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo (com múltiplas fases de crescimento) com clastos da rocha encaixante (xisto negro) fortemente fraturados e preenchidos por quartzo e carbonato (dolomite). Os minerais opacos (calcopirite, pirite, arsenopirite) encontram-se em fraturas e nos bordos dos clastos do encaixante tanto disseminados como em agregados.</p>	<p><i>Figura 122 - Amostra macroscópica MV14-02.</i></p>

<p>Amostra: MV14-04</p> <p>Metragem (m): 187,3</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcopirite, Bornite, Fases de Cu-S, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante com múltiplos veios de quartzo com preenchimentos carbonatados (dolomite). Observaram-se fraturas preenchidas por calcite a cortar veios. Os minerais opacos encontram-se em agregados nos contactos com a rocha encaixante (xisto negro). Os veios de quartzo registam múltiplas fases de crescimento e grãos heterométricos.</p>	<p><i>Figura 123 - Amostra macroscópica MV14-04.</i></p>

<p>Amostra: MV14-05</p> <p>Metragem (m): 191,0</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Arsenopirite, Grafite, Sericite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada por veio de quartzo (múltiplas fases de crescimento) e fraturas com preenchimentos de quartzo e carbonatos (dolomite) que cortam o veio. A amostra regista forte alteração hidrotermal (silicificação e sericitização). Os minerais opacos dispõem-se nos veios carbonatados em agregados (calcopirite + pirite) e disseminações (arsenopirite).</p>	<p><i>Figura 124 - Amostra macroscópica MV14-05.</i></p>

<p>Amostra: MV14-06</p> <p>Metragem (m): 192,5</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Bornite, Sulfato de Cobre, Malaquite, Sericite, Rútilo</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) cortada por dois veios quartzosos (múltiplas fases de crescimento) e carbonatos (dolomite) a preencher os espaços vazios. A rocha encaixante apresenta sericitização nos contactos com os veios e forte silicificação, os clastos estão fraturados e com preenchimentos de quartzo. Os clastos do encaixante são preenchidos por agregados de sulfuretos (calcopirite + pirite ± bornite).</p>	<p><i>Figura 125 - Amostra macroscópica MV14-06.</i></p>

<p>Lâmina: MV14-07</p> <p>Metragem (m):</p> <p>Associação mineral: Rútilo, Dolomite, Quartzo, Clorite, Sericite</p>	
<p>Descrição: Lâmina polida de rocha encaixante que regista alteração hidrotermal (carbonatização, cloritização e carbonatização) com múltiplos veios preenchidos por quartzo e dolomite, também é possível observar disseminações de minerais opacos. É possível observarem-se relíquias de minerais no encaixante, preenchidos por sericite. Existem duas gerações de quartzo. Observam-se três gerações distintas de carbonatos (dolomite): a primeira é proveniente da carbonatização da rocha encaixante; a segunda preenche espaços abertos em veios de quartzo; e a terceira corta as restantes. O minério é composto por disseminações de pirite e calcopirite no encaixante alterado e nos contactos dos veios de quartzo. Também é possível observar-se a existência de óxidos (rútilo), que se encontram disseminados no encaixante.</p>	<p><i>Figura 126 – interseção de veios de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).</i></p>  <p><i>Figura 127 – Veio de dolomite a cortar veio de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada (objetiva de x5).</i></p>
<p>Esta amostra foi sujeita a análises complementares.</p>	

<p>Amostra: MV14-08</p> <p>Metragem (m): 197,5</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Calcite, Pirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de contacto entre a rocha encaixante (xisto negro) e veio carbonatado (dolomite). O veio é constituído por dolomite + quartzo e é cortado por múltiplos veios com preenchimentos de quartzo e calcite a ocupar os espaços vazios. A presença de sulfuretos (pirite) está disseminada.</p>	<p><i>Figura 128 - Amostra macroscópica MV14-08.</i></p>


<p>Amostra: MV16-01</p> <p>Metragem (m): 234,2</p> <p>Associação mineral: Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fortemente dobrada e fraturada, com duas gerações de veios carbonatados (dolomite). A fraturação tem preenchimento carbonatado. Observam-se sulfuretos agregados de pirite e calcopirite.</p>	

Figura 129 - Amostra macroscópica MV16-01.


<p>Amostra: MV16-02</p> <p>Metragem (m): 239,7</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Pirite, Sericite, Clorite, Dolomite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fortemente fraturada e registando alteração hidrotermal (silicificação, sericitização e cloritização) com múltiplos veios e pelo menos duas gerações de carbonatos. A primeira geração de veios do encaixante tem clastos silicificados (com quartzo heterométrico e anéis de crescimento) + dolomite. A segunda geração de veios é caracterizada por quartzo e dolomite, este quartzo não apresenta múltiplas fases de crescimento. Observam-se minerais opacos (pirite) disseminados nos bordos da primeira geração de veios.</p>	

Figura 130 - Amostra macroscópica MV16-02.


<p>Amostra: MV16-03</p> <p>Metragem (m): 239,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Sericite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplos veios de quartzo com carbonatos (calcite). observou-se sericitização do encaixante nos contactos com os veios. Os minerais opacos (pirite) encontram-se em agregados e disseminações.</p>	

Figura 131 - Amostra macroscópica MV16-03.

Amostra: MV16-04
Metragem (m): 248,2
Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Bornite, Fases de Cu-S

Descrição: Amostra de brecha xistenta com pelo menos duas gerações de veios: a primeira de quartzo + dolomite; a segunda de quartzo. A amostra tem várias fases sulfuretadas, maioria na forma de agregados. Observam-se duas gerações de quartzo de diferentes granularidades (microcristalino a ocupar a matriz e a segunda de granularidade macrocristalina com texturas em pente), existe uma geração de carbonato (dolomite) que reagiu com o quartzo envolvente. Os minerais opacos observados são agregados de calcopirite \pm bornite \pm fases secundárias de Cu-S, e disseminações de pirite. A calcopirite apresenta decomposição química gerando bornite e fases secundárias de Cu-S, nos bordos da segunda geração de quartzo. Estes agregados são preenchidos por grãos de carbonato (dolomite) e quartzo. As disseminações de pirite encontram-se na matriz siliciosa. Os clastos de rocha encaixante (xisto cinzento) estão fraturados e preenchidos por quartzo.

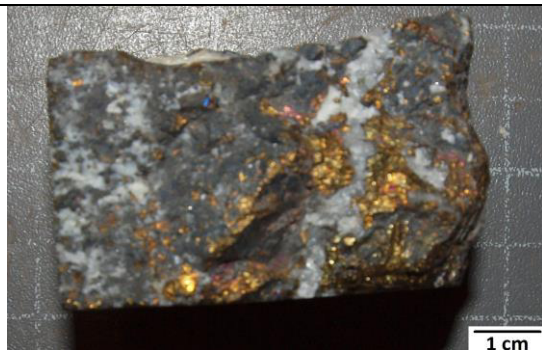


Figura 132 - Amostra macroscópica MV16-04



Figura 133 – Veio de dolomite bordejado por quartzo. Observado utilizando um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada(objectiva x10).

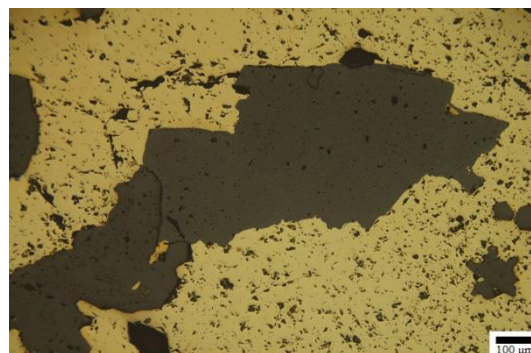


Figura 134 –Dolomite no seio de calcopirite. Observado utilizando um microscópio de luz reflectida polarizada (objectiva x10).

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

Amostra: MV16-05
Metragem (m): 252,6
Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Arsenopirite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplas fraturas preenchidas por veios de quartzo e calcite a ocupar os espaços vazios. Observam-se pelo menos duas gerações de veios. Os minerais opacos (pirite, calcopirite, arsenopirite) estão na segunda geração de veios.



Figura 135 - Amostra macroscópica MV16-05.

Amostra: MV16-06
Metragem (m): 256,6
Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Sericite, Pirite, Arsenopirite, Grafite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplos veios preenchidos por quartzo e carbonato (dolomite). Os minerais opacos (pirite, arsenopirite) estão disseminados e em agregados, os últimos associados nos contactos dos veios.



Figura 136 - Amostra macroscópica MV16-06.

Amostra: MV16-07
Metragem (m): 271,5
Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Siderite, Malaquite/Pseudomalaquite, Pirite, Calcopirite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) fraturada e com veio carbonatado (dolomite + siderite) com quartzo e clastos de rocha ígnea que regista alteração hidrotermal (cloritização, sericitização, carbonatização) com preenchimentos de carbonatos \pm quartzo. Não foram observados minerais opacos. Lâmina de amostra de rocha encaixante fraturada (xisto cinzento), com veio de carbonato (dolomite) e clastos de rochas ígneas alteradas, com disseminações de minerais opacos. Na lâmina é possível observar duas gerações de quartzo e uma geração de siderite e dolomite. Os veios de quartzo são preenchidos por dolomite. Os minerais opacos presentes são pirite, calcopirite e rútilo e encontram-se disseminados, a pirite e calcopirite apresentam decomposição química para fases secundárias de Cu-S.

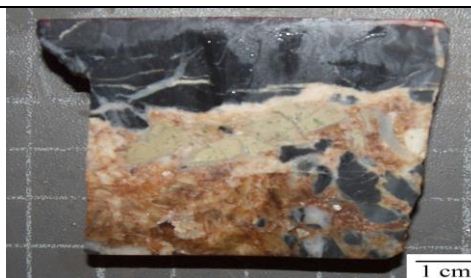


Figura 137 – Amostra macroscópica MV16-07.

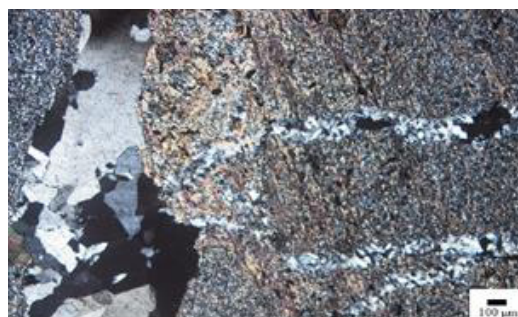
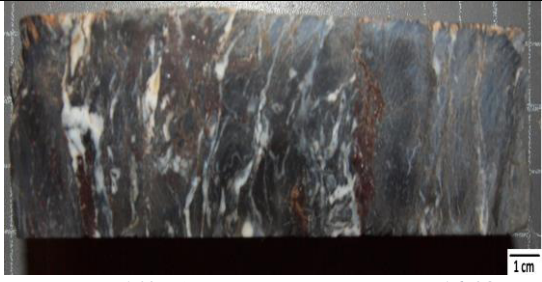
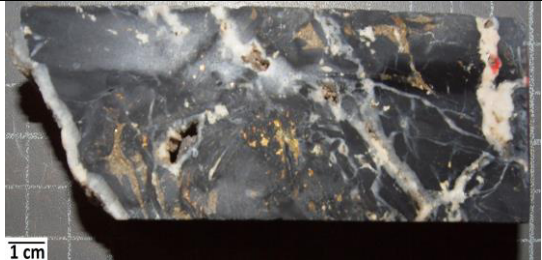



Figura 138 – intersecção de dois veios de quartzo. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).





Figura 139 – Clasto ígneo fortemente alterado com uma orla de quartzo em contacto com o veio dolomítico. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).


<p>Amostra: MV16-08</p> <p>Metragem (m): 275,3</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Grafite</p>	 <p><i>Figura 140 - Amostra macroscópica MV16-08.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fraturada e que regista episódio de dobramento. As fraturas estão preenchidas por quartzo + carbonato (siderite). Distinguem-se duas famílias de veios: a primeira com siderite pouco abundante; a segunda com abundancia de siderite. Não se observaram minerais opacos.</p>	

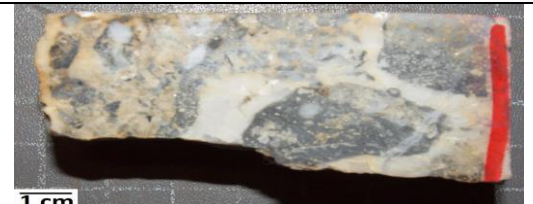
<p>Amostra: MV17-01</p> <p>Metragem (m): 263,0</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p> <p>Descrição: Amostra do encaixante (xisto negro) fortemente fraturado e preenchido por quartzo e dolomite. Observam-se sulfuretos (pirite, calcopirite) em agregados e disseminações a preencher espaços vazios.</p>	 <p>1 cm</p> <p><i>Figura 141 - Amostra macroscópica MV17-01.</i></p>
--	---


<p>Amostra: MV17-02</p> <p>Metragem (m): 263,2</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p> <p>Descrição: Amostra de xisto negro em contacto com veio de quartzo (com múltiplas gerações de crescimento). Observa-se que os espaços vazios do veio foram preenchidos por carbonatos (dolomite) e agregados de calcopirite ± pirite. O encaixante mostra forte fracturação, preenchida por quartzo + carbonatos (dolomite).</p>	 <p>1 cm</p> <p><i>Figura 142 - Amostra macroscópica MV17-02.</i></p>
--	---


<p>Amostra: MV17-03</p> <p>Metragem (m): 271,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Calcopirite, fases de Cu-S, Dolomite</p> <p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com veios de quartzo + carbonatos. A fracturação é preenchida por quartzo (com múltiplas fases de crescimento), carbonatos e calcopirite. Existem pelo menos duas gerações de veios carbonatados. Os sulfuretos encontram-se em agregados que bordejam a segunda geração de veios, com menor expressão nos planos de fratura, presentes como disseminações.</p>	 <p>1 cm</p> <p><i>Figura 143 - Amostra macroscópica MV17-03.</i></p>
---	---


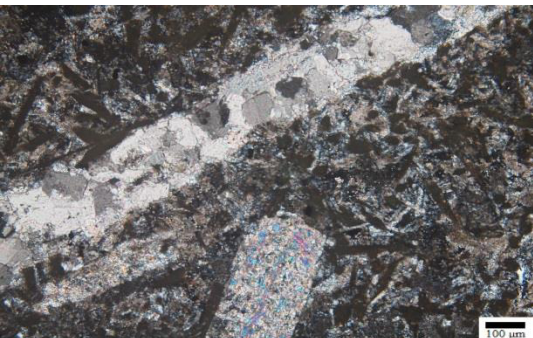
<p>Amostra: MV17-04 Metragem (m): 281,9 Associação mineral: Quartzo, Pirite, Dolomite, Sericite</p>	 <p><i>Figura 144 - Amostra macroscópica MV17-04.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo com vários clastos de rocha encaixante (xisto negro). Os clastos de xisto negro registam alteração hidrotermal (sericitização e silicificação) e carbonatos (dolomite) a preencher espaços abertos. Observaram-se disseminações de pirite.</p>	


<p>Amostra: MV17-05 Metragem (m): 288,6 Associação mineral: Quartzo, Calcopirite, Pirite, Dolomite, Turmalina</p>	 <p><i>Figura 145 - Amostra macroscópica MV17-05.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo (com anéis de crescimento) e agregados de opacos (calcopirite e pirite), com fraturação preenchida por carbonatos (dolomite).</p>	


<p>Amostra: MV18-01 Metragem (m): 361,1 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite</p>	 <p><i>Figura 146 - Amostra macroscópica MV18-01.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante fraturada e preenchida por quartzo e carbonatos (dolomite). Observaram-se disseminações de pirite.</p>	


<p>Amostra: MV18-02 Metragem (m): 368,5 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, fases de Cu-S</p>	 <p><i>Figura 147 - Amostra macroscópica MV18-02.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de brecha quartzosa com clastos de rocha encaixante (xisto negro) e agregados de sulfuretos (pirite, calcopirite, fases secundárias de Cu-S). A dolomite encontra-se a preencher espaços abertos no quartzo.</p>	


<p>Amostra: MV18-03</p> <p>Metragem (m): 373,6</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fraturas preenchidas por quartzo e dolomite. Observam-se agregados de calcopirite ± pirite ao longo de fraturas, ocasionalmente em conjunto com dolomite.</p>	<p><i>Figura 148 - Amostra macroscópica MV18-03.</i></p>


<p>Amostra: MV18-04</p> <p>Metragem (m): 375,0</p> <p>Mineralogia: Quartzo, Calcite, Anfíbolos, Clorite, Sericite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha ígnea com registo de alteração hidrotermal (sericitização, cloritização e carbonatização). Lâmina de rocha ígnea, apresenta uma matriz siliciosa com carbonatos (calcite). Observam-se relíquias de minerais ocupadas por calcite. Existem duas gerações de carbonatos e quartzo. Os minerais opacos observados são disseminações de calcopirite e pirite.</p>	<p><i>Figura 149 – Amostra macroscópica MV18-04.</i></p>  <p><i>Figura 150 – Veio carbonatado (calcite) a cortar encaixante ígneo, relíquias carbonatizadas de feldspatos. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x10).</i></p>


<p>Amostra: MV18-05</p> <p>Metragem (m): 387,6</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fracturação. Existem pelo menos dois eventos de fracturação, um primeiro com preenchimentos de quartzo ao qual é se sobrepõe o segundo, preenchido por dolomite. Observam-se agregados e disseminações de sulfuretos (pirite, calcopirite).</p>	<p><i>Figura 151 - Amostra macroscópica MV18-05.</i></p>


<p>Amostra: MV18-06</p> <p>Metragem (m): 392,7</p> <p>Associação mineral: Pirite, Calcopirite, Quartzo, Sericite, Dolomite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fraturas preenchidas por dolomite e sulfuretos (calcopirite ± pirite) disseminados. Observam-se efeitos de alteração hidrotermal (sericite).</p>	<p><i>Figura 152 - Amostra macroscópica MV18-06.</i></p>


<p>Amostra: MV18-07</p> <p>Metragem (m): 393,5</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Pirite, Calcopirite, Dolomite</p>	
<p>Descrição: Amostra de veio de quartzo com clastos de rocha encaixante (xisto negro). Os clastos de rocha encaixante encontram-se fraturados e preenchidos por carbonatos (dolomite). Os sulfuretos apresentam-se em agregados de pirite + calcopirite, bordejados por carbonatos.</p>	<p><i>Figura 153 - Amostra macroscópica MV18-07.</i></p>


<p>Amostra: MV18-08</p> <p>Metragem (m): 398,0</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Calcite, Óxidos de Ferro, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com fraturas preenchidas por quartzo ± calcite a preencher os espaços abertos. Alguns clastos do encaixante apresentam evidências de silicificação e óxidos de ferro. Não se observaram minerais opacos.</p>	<p><i>Figura 154 - Amostra macroscópica MV18-08.</i></p>


<p>Amostra: MV18-09</p> <p>Metragem (m): 402,2</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com um veio de sulfuretos (pirite ± calcopirite) e uma fracturação sobreimposta com preenchimento carbonatado (siderite).</p>	<p><i>Figura 155 - Amostra macroscópica MV18-09.</i></p>


<p>Amostra: MV19-01 Metragem (m): 151,8 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplas fraturas preenchidas por quartzo + dolomite. Observaram-se agregados de sulfuretos (pirite ± calcopirite ao longo da fracturação.</p>	<p><i>Figura 156 - Amostra macroscópica MV19-01.</i></p>



<p>Amostra: MV19-02 Metragem (m): 158,2 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Fases de Cu-S</p>	
<p>Descrição: Amostra de brecha quartzosa (com múltiplas fases de crescimento) com clastos do encaixante (xisto negro). Os clastos do encaixante apresentam estão preenchidos por sulfuretos (pirite, calcopirite, fases de Cu-S) em agregados e disseminações. Os carbonatos (dolomite) ocupam os espaços vazios em fraturas.</p>	<p><i>Figura 157 - Amostra macroscópica MV19-02.</i></p>


<p>Amostra: MV19-03 Metragem (m): 161,6 Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Siderite, Grafite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplas fraturas preenchidas por quartzo e carbonatos (siderite e dolomite). Existem pelo menos dois episódios de fracturação: o primeiro é preenchido por siderite; o segundo é preenchido por quartzo + dolomite. Os sulfuretos (pirite ± calcopirite) estão forma disseminados.</p>	<p><i>Figura 158 - Amostra macroscópica MV19-03.</i></p>


<p>Amostra: MV19-04</p> <p>Metragem (m): 166,3</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Siderite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	 <p><i>Figura 159 - Amostra macroscópica MV19-04.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) que regista intensa fracturação. Existem dois episódios de fracturação: o primeiro com preenchimento siderítico; o segundo com preenchimento de dolomite. Observaram-se sulfuretos (pirite ± calcopirite) em agregados e disseminados.</p>	

<p>Amostra: MV19-05</p> <p>Metragem (m): 175,1</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	 <p><i>Figura 160 - Amostra macroscópica MV19-05.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto cinzento) com múltiplas fraturas (e preenchimento carbonatado (dolomite). Observam-se agregados e disseminações de sulfuretos (pirite ± calcopirite).</p>	

<p>Amostra: MV20-01</p> <p>Metragem (m): 132,3</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Dolomite, Pirite, Calcopirite, Grafite</p>	 <p><i>Figura 161 - Amostra macroscópica MV20-01.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fraturada e preenchida por veios de quartzo e carbonato (dolomite) a preencher espaços vazios. Observaram-se agregados de minerais opacos (pirite + calcopirite).</p>	

<p>Amostra: MV20-03</p> <p>Metragem (m): 134,4</p> <p>Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Grafite Malaquite/Pseudomalaquite, Pirite, Calcopirite</p>	
<p>Descrição: Amostra de contacto entre rocha encaixante (xisto grafitoso) e rocha ígnea que regista alteração hidrotermal (sericitização, cloritização, carbonatização). Observaram-se carbonatos a preencher clastos de rocha ígnea e de rocha encaixante. Há disseminações de minerais opacos (pirite, calcopirite) no encaixante. Lâmina de contacto entre rocha encaixante e rocha ígnea, rocha de matriz carbonatada, com relíquias de minerais substituídos por carbonatos (calcite). Os minerais opacos observados são calcopirite e fases secundárias de Cu-S, encontrando-se sob a forma de disseminações e agregados, a calcopirite apresenta decomposição química para goethite.</p>	 <p><i>Figura 162 – Amostra macroscópica MV20-03.</i></p> <p><i>Figura 163 - Veio dolomítico que corta a matriz carbonatada. Observado microscópio de luz transmitida polarizada, obj.x10.</i></p>
<p>Esta amostra foi sujeita a análises complementares.</p>	

<p>Amostra: MV20-04</p> <p>Metragem (m): 140,2</p> <p>Mineralogia: Quartzo, Dolomite, Pirite, Malaquite/Pseudomalaquite, Calcopirite, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto grafitoso) com clastos de rocha ígnea que regista alteração hidrotermal (sericitização, cloritização, carbonatização) com veios de calcite no seu seio, e nódulos de malaquite/pseudomalaquite. Observaram-se fraturas preenchidas por venulações de carbonatos e agregados de minério (pirite + calcopirite).</p>	<p><i>Figura 164 – Amostra macroscópica MV20-04.</i></p>

<p>Amostra: MV20-05</p> <p>Metragem (m): 137,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Pirite, Calcopirite, fases de Cu-S, Dolomite</p>	
<p>Descrição: Amostra de contacto à faca entre um veio de quartzo e rocha encaixante (xisto negro), fraturado e preenchido por quartzo + carbonato (dolomite) a preencher espaços abertos. Observaram-se minerais opacos (calcopirite, pirite e fases secundárias de Cu-S) no contacto do veio com o encaixante.</p>	<p><i>Figura 165 - Amostra macroscópica MV20-05.</i></p>

<p>Amostra: MV20-07</p> <p>Metragem (m): 145,9</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Calcopirite, Fases de Cu-S, Grafite</p>	
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fortemente fraturada e cortada por múltiplos veios. Existem pelo menos três gerações de veios: a primeira (de siderite); A segunda de quartzo; a terceira com uma nova geração de siderite. Observaram-se sulfuretos (pirite e calcopirite) a preencherem clastos do encaixante e registo de alteração hidrotermal (silicificação). A lâmina polida delgada corresponde à zona de contacto entre a rocha encaixante (xisto negro) e um veio de siderite com quartzo. A rocha encaixante apresenta xisto negro com grafite e intercalações de quartzo + carbonatos a preencher espaços abertos. No veio carbonatado (siderite). Observaram-se quantidades acessórias de calcite e quartzo com múltiplas fases de crescimento. Os minerais opacos observados são agregados de pirite, calcopirite e disseminações de goethite, bornite e covelite. Os grãos de calcopirite apresentam decomposição química e exsoluções com bornite e covelite. Também se observou goethite dendrítica e fases secundárias de Cu-S.</p>	<p><i>Figura 166 - Amostra macroscópica MV20-07.</i></p>  <p><i>Figura 167 – Intercalações de quartzo ± siderite na rocha encaixante. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada (objetiva de x5).</i></p>  <p><i>Figura 168 – Veio siderítico afetado por vários eventos de reativação do sistema. Observado com um microscópio de luz transmitida duplamente polarizada (objetiva de x5).</i></p>
<p>Esta amostra foi sujeita a análises complementares.</p>	

Amostra: MV20-07 (2)

Metragem (m): 145,9

Associação mineral: Quartzo, Siderite, Pirite, Calcopirite, Fases de Cu-S, Grafite, Óxidos de ferro.

Descrição: Em observação microscópica da segunda lâmina delgada polida da amostra MV20-07 observa-se que a rocha encaixante é composta por xisto negro com grafite e matéria orgânica abundantes e veios de quartzo com agregados de sulfuretos e carbonatos a preencher espaços abertos acompanhados de óxidos de ferro.

observa-se silicificação da rocha encaixante (xisto negro) e fracturação preenchida por quartzo microcristalino, que corta os carbonatos e os agregados de minério, existindo duas gerações de quartzo. Os carbonatos presentes têm duas gerações, nos veios de quartzo e preenchendo espaços vazios nos agregados de sulfuretos. Os minerais opacos presentes (calcopirite e fases secundárias de Cu-S) encontram-se sob a forma de agregados com decomposição química para fases secundárias de Cu-S.

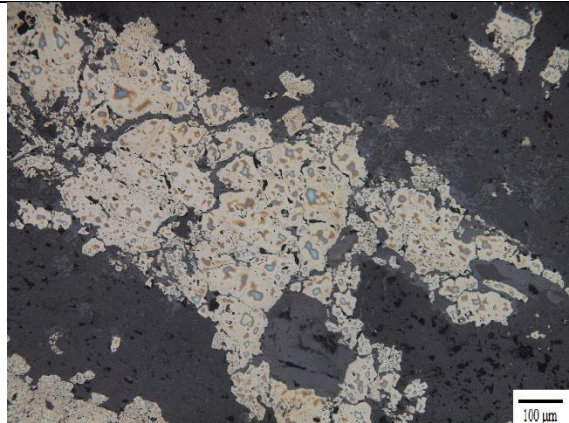


Figura 169 – Agregado de calcopirite com decomposição química, encontra-se fraturado e preenchido por óxidos de ferro e carbonatos, observado com um microscópio de luz refletida polarizada com objetiva x10.

Amostra: MV20-08

Metragem (m): 150,0

Associação mineral: Dolomite, Quartzo, Grafite, Calcopirite, Pirite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fortemente fraturado e preenchido por quartzo e carbonatos (dolomite). Em observação microscópica verifica-se que os clastos de rocha encaixante (xisto negro) sofreram alteração hidrotermal com silicificação e carbonatização. Os clastos estão fraturados e preenchidos por carbonatos (dolomite) são bordejados por quartzo macrocristalino em paliçada. Os carbonatos apresentam três gerações, a primeira é derivada da carbonatização do encaixante, a segunda geração preenche os espaços abertos nos veios de quartzo macrocristalino, e a terceira cortam a mineralização. A mineralização é composta por agregados e disseminações de calcopirite \pm pirite a preencher fraturas.

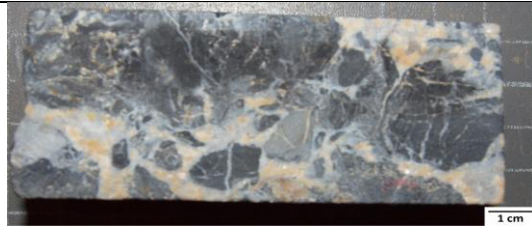


Figura 170 - Amostra macroscópica MV20-08.



Figura 171 – Geração de carbonatos nos espaços abertos de um veio quártzico. Observado em microscópio de luz transmitida polarizada, objetiva x5.

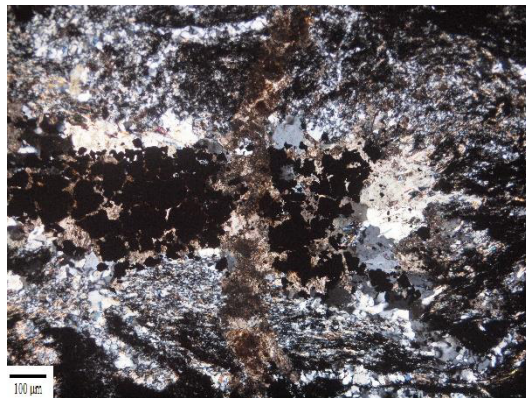


Figura 172 - Geração de carbonatos que corta os agregados de mineralização. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada, objetiva x5.

Amostra: MV20-09

Metragem (m): 151,8

Associação mineral: Siderite, Quartzo, Pirite, Calcopirite, Fases de Bi-Cu-S

Descrição: Amostra de veio siderítico em contacto com veio de quartzo. As fraturas do veio siderítico são preenchidas por calcite. Observam-se sulfuretos (pirite) disseminados no veio quartzoso formados por alteração dos clastos do encaixante, juntamente com siderite. Em observação microscópica observam-se duas gerações quartzo, a primeira é composta por quartzo macroscópico e está representada por um veio que corta os carbonatos (siderite), a segunda geração é microcristalina e está localizada em fraturas no veio quártzico. A siderite tem pelo menos duas gerações, uma primeira que bordeja o veio quártzico e a segunda que colmata espaços vazios e no veio quártzico. Existe calcite em pequena quantidade em associação com a siderite e quartzo a preencher espaços abertos nos carbonatos. A siderite tem fraturas preenchidas por óxidos de ferro. Verifica-se a presença de minerais opacos (calcopirite, pirite e fases de Bi-Cu-S) sob a forma de disseminações tanto no quartzo como na siderite.



Figura 173 - Amostra macroscópica MV20-09.

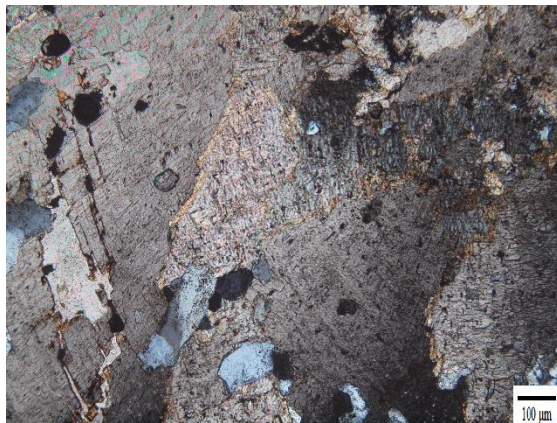





Imagem 174 – Carbonatos (siderite e dolomite) em associação com quartzo a preencher espaços vazios nos carbonatos. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada com objetiva x10.



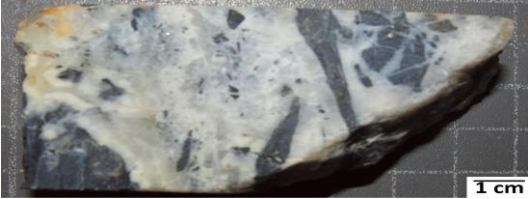
Imagem 175 – Disseminações de calcopirite com alteração química a ocupar espaços abertos em grãos de quartzo e siderite. Observado em microscópio de luz refletida polarizada, objetiva x10.

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

<p>Amostra: MV20-10</p> <p>Metragem (m): 155,5</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Calcopirite, Digenite, Bornite</p>	 <p><i>Figura 176 - Amostra macroscópica MV20-10.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) fraturada e preenchida por múltiplos veios de quartzo com espaços abertos preenchidos por siderite. Observaram-se sulfuretos (calcopirite, digenite, bornite) em agregados nos veios.</p>	

<p>Amostra: MV20-11</p> <p>Metragem (m): 158,6</p> <p>Associação mineral: Siderite, Dolomite, Pirite, Calcopirite</p>	 <p><i>Figura 177 - Amostra macroscópica MV20-11.</i></p>  <p><i>Imagem 178 – Veio dolomítico com mineralização a cortar a siderite encaixante. Observado em microscópio de luz transmitida polarizada, objetiva x5.</i></p>
<p>Descrição: Amostra de veio siderítico com cristalinidade grosseira (com cristais centimétricos) que substituí quartzo. Observaram-se fraturas preenchidas por dolomite. Em observação microscópica verifica-se que a siderite está a substituir o quartzo e que existe uma segunda geração carbonatada de dolomite. Os sulfuretos (pirite e calcopirite) estão em disseminações ao longo do veio de dolomite. A pirite apresenta-se euédrica a subeuédrica.</p>	

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

<p>Amostra: MV20-12</p> <p>Metragem (m): 163,7</p> <p>Associação mineral: Quartzo, Siderite, Pirite, Grafite</p>	 <p><i>Figura 179 - Amostra macroscópica MV20-12</i></p>
<p>Descrição: Amostra de brecha quartzosa com clastos do encaixante (xisto negro). A amostra regista alteração hidrotermal (silicificação), e quartzo com múltiplas fases de crescimento, os espaços vazios foram preenchidos por siderite. Observa-se substituição dos clastos do encaixante por sulfuretos (pirite).</p>	

Amostra: MV20-13

Metragem (m): 165,2

Associação mineral: Quartzo, Siderite, Pirite, Calcopirite, Turmalina

Descrição: Amostra de brecha quartzosa com clastos do encaixante (xisto negro). A amostra foi registada alteração hidrotermal (silicificação). Observam-se anéis de crescimento no quartzo, os espaços abertos foram ocupados por siderite. Os clastos do encaixante encontram-se fraturados e preenchidos por carbonatos (siderite) e sulfuretos (pirite \pm calcopirite). Em observação microscópica observam-se pelo menos duas gerações de carbonatos e quartzo: a primeira associada à alteração dos clastos de rocha encaixante; a segunda de maior granularidade dos veios carbonatados e quartzo. Os sulfuretos presentes são pirite e calcopirite. Dispõem-se em agregados e disseminações, os agregados são de pirite e estão associados à alteração dos clastos de rocha encaixante, as disseminações são de pirite \pm calcopirite e preenchem espaços abertos.



Figura 180 - Amostra macroscópica MV20-13.



Imagem 181 – Grãos de quartzo macrocristalino e calcopirite com porosidade a ocupar espaços abertos nos carbonatos. Observado com um microscópio de luz transmitida polarizada com uma objetiva de x5.

Amostra: MV20-14

Metragem (m): 166,5

Associação mineral: Siderite, Quartzo, Grafite, Calcopirite, Pirite, Grafite

Descrição: Amostra de rocha encaixante (xisto negro) com múltiplas fraturas preenchidas por veios de quartzo e carbonatos (siderite). Em observação microscópica observou-se que os clastos de rocha encaixante registam alteração hidrotermal (silicificação e carbonatização), estão fraturados e preenchidos por quartzo e carbonato (siderite), os clastos são circundados por quartzo microcristalino é bordejado por siderite macrocristalina e esta por sua vez é bordejada por quartzo macrocristalino com múltiplas fases de crescimento mineral, apresentando anéis de crescimento (textura em pente). Existem pelo menos três gerações de quartzo e duas de carbonato, que são respetivas aos eventos de alteração hidrotermal dos clastos de rocha encaixante e de instalação dos veios tanto carbonatados como quártzicos. A terceira geração de quartzo está a ocupar espaços abertos em sulfuretos (calcopirite). Os sulfuretos presentes são calcopirite \pm pirite, e encontram-se em agregados e disseminações nos clastos de rocha encaixante ou em carbonatos. A calcopirite apresenta espaços abertos preenchidos por quartzo.

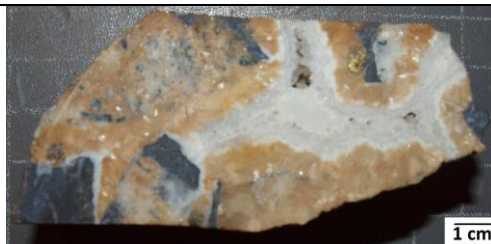


Figura 182 - Amostra macroscópica MV20-14.

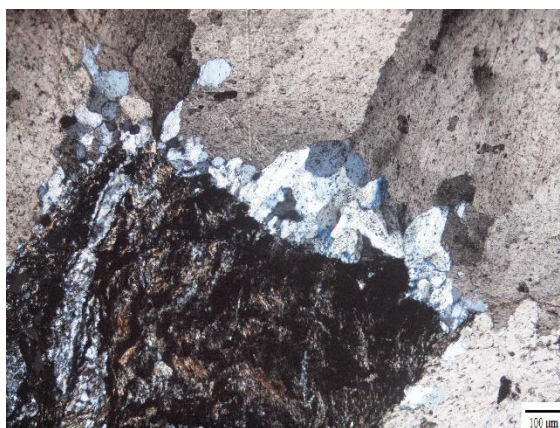


Figura 183 – Clasto alterado hidrotermalmente, bordejado por quartzo e carbonato. Observado com microscópio de luz transmitida duplamente polarizada usando uma objetiva x5.

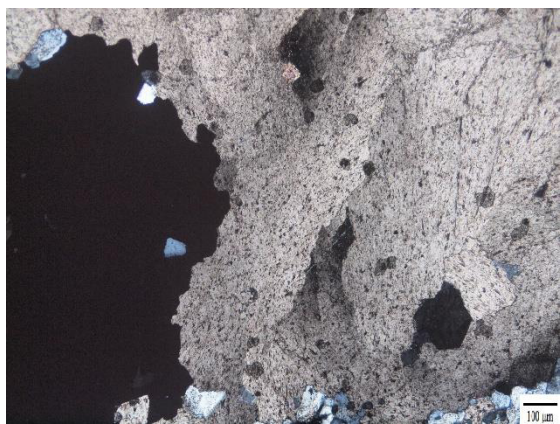


Figura 184 – Agregado de calcopirite com espaços abertos preenchidos por quartzo no seio de um veio carbonatado. Observado em microscópio de luz transmitida duplamente polarizada usando uma objetiva de x5.

Esta amostra foi sujeita a análises complementares.

Anexo II

Amostras de vários contextos geológicos utilizadas nas análises isotópicas

Agradeço aos meus colegas Filipe Ribeiro, Ivo Martins , José Roseiro, Miguel Santos e respetivos orientadores pela disponibilização das amostras a estudar.

Amostras do complexo carbonatítico do Bailundo

As amostras do complexo carbonatítico do Bailundo correspondem a calcio-carbonatitos, constituídos por calcite associação com magnetite, apatite, flogopite e ocasionalmente piroxena.

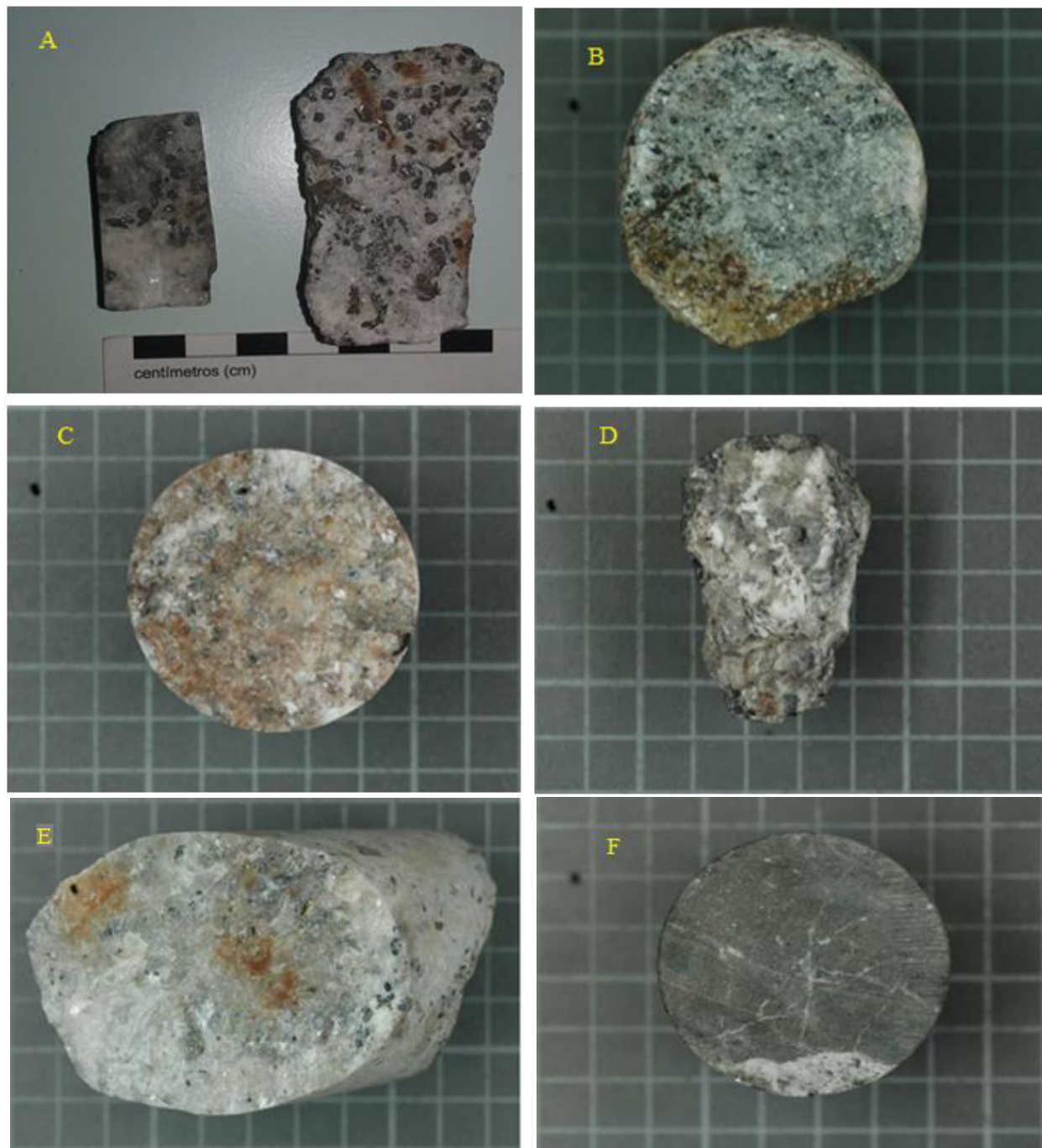


Figura 1 – Amostras do complexo carbonatítico do Bailundo, as amostras encontram-se colocadas da esquerda para a direita e de cima para baixo, sendo estas correspondentes às seguintes: letra A – amostra B-0, letra B – amostra B1A, letra C – amostra B6, letra D – amostra B12, letra E – amostra B14, letra F – amostra B18

Amostras de calcários de Valverde

Estas amostras são provenientes de Valverde, inserido no maciço calcário estremenho, e são representativas de três fácies distintas.

Amostra VEL1-19, calcário detrítico/calcioclástico - Intraobiosparite *grainstone*: fácies calcárias grosseiras com grande abundância de intraclastos, oóides e bioclastos cimentados por *sparite*. Estes ocorrem ao longo de uma faixa meridional com orientação N-S e uma faixa setentrional NNE-SSW. Numa faixa de algumas dezenas de metros paralela ao acidente tectónico o calcário está fortemente endurecido e apresenta cores cinzentas claras no cimento e cinzenta escura nos elementos figurados. O núcleo de alguns elementos figurados encontra-se inclusivamente rosado.

Amostra VEL1-20, calcário micrítico de base - (onco)micrite *mud/wackestone*: Na base da sequência litoestratigráfica local ocorrem calcários micríticos, em bancadas decimétricas a métricas que ocasionalmente apresentam oncóides, bioclastos e *fenestraes* em quantidades reduzidas. Estes calcários têm cor castanha, sendo notório que nos limites sul e norte da área são mais claros, tendo cor creme. É frequente observarem-se manchas não estratiformes em que os calcários micríticos adquirem colorações cinzentas claras a cinzentas escuras que têm a particularidade de estarem endurecidos, emitir um odor sulfúreo quando quebrados e ocasionalmente ocorrer pirite em micro-fraturas. De notar ainda a ocorrência de veios de pequena dimensão com preenchimentos de matéria betuminosa.

Amostra VEL1-22, calcários micríticos de base - Micrite *mudstone*: No topo da coluna litoestratigráfica da área de campo ocorre uma unidade carbonatada semelhante à unidade de base. Trata-se de uma sucessão de bancadas decimétricas de calcários micríticos onde raramente se distinguem elementos figurados macroscopicamente, pelo que do ponto de vista formal são calcários micríticos *mudstone*.

Amostras VEL1-21, VEL1-25, VEL1-26, VEL1-27 e VEL1-29 – Amostras de calcários maioritariamente compostos por *sparite* recristalizada, observa-se conteúdo fossilífero e disseminações de sulfuretos (pirite). Apresentam uma cor cinzenta, estão enrijecidos e têm um cheiro sulfúreo.



Figura 2 – Amostras do Maciço Calcário Estremenho (Valverde), as amostras encontram-se colocadas da esquerda para a direita e de cima para baixo, sendo estas correspondentes às seguintes: letra A – amostra VEL1-19, letra B – amostra VEL1-20, letra C – amostra VEL1-22, letra D – amostra VEL1-21, letra E – amostra VEL1-25, letra F – amostra VEL1-26, amostra G - amostra VEL1-27, letra H – amostra VEL1-29

Amostras da pedreira de Fátima

Amostra C47 – Amostra heterogénea. Possui granularidade médio a fina com alguns clastos mais grosseiros. Alguns dos grãos encontram-se bastante oxidados, existindo raramente alguns com tons azulados. A porosidade não apresenta matéria orgânica. Grãos bioclasticos recristalizados e não recristalizados. A porosidade é menor nas imediações às estruturas estilolíticas que não estão muito desenvolvidos e raras cavidades na restante amostra. A cor dos clastos é maioritariamente creme com alguns clastos de pequena dimensão e cor mais escura, e outros fortemente oxidados.

Amostra A15 – Amostra algo homogénea com grão médio bioclástico e dimensão semelhante entre eles a preencher os espaços entre os grãos de maior granularidade. A porosidade encontra-se concentrada nas regiões dos estilólitos e seu envolvente, inter e intra-partícula. Clastos suavemente azulados, podendo existir alguns com cor mais intensa, entre outros de cor clara (creme).

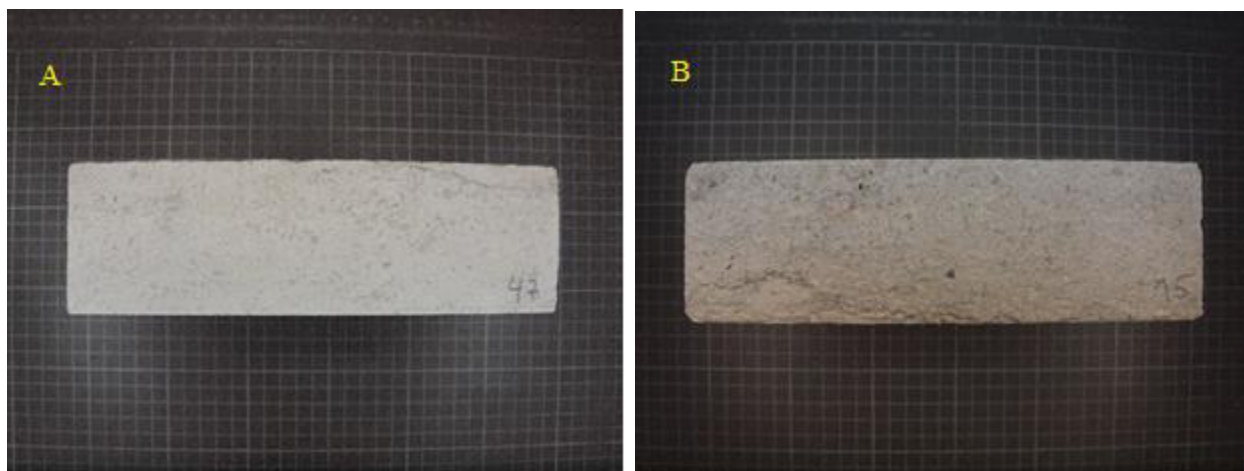


Figura 3 – Amostras da pedreira, as amostras encontram-se colocadas da esquerda para a direita, sendo estas correspondentes às seguintes: Letra A – amostra C47, Letra B – amostra A15.

Amostras da mina da Panasqueira

Amostra CB1

Mineralogia: CB+MSC+AP+PY

Descrição: Amostra composta maioritariamente por agregados cristalinos de moscovite com apatite e sulfuretos (arsenopirite e pirite) associados. Observam-se também carbonatos de grandes dimensões euédricos e brancos.

Amostra CB2

Mineralogia: CB+APY+CCP+MSC

Descrição: Amostra com carbonato bem cristalizado branco e que parece ser tardio relativamente às restantes fases minerais, apresenta salbanda micácea com disseminações de sulfuretos.

Amostra CB3

Mineralogia: CB+MSC+W+CCP+APY+PY

Descrição: Amostra com salbanda micácea no encosto, os carbonatos parecem ser a fase mineral mais tardia da amostra, apresenta sulfuretos sob a forma de agregados de volframite e disseminações de calcopirite, arsenopirite e pirite.

Amostra CB4

Mineralogia: CB+TPZ+SP+CCP+PY

Descrição: Amostra de zona de contacto entre o encaixante e o filão que é marcada por topázio com esfalerite associada (salbanda de topázio). Apresenta carbonatos (siderite) com grande cristalinidade em associação com quartzo.

Amostra CB5

Mineralogia: CB+SP+CCP

Descrição: Amostra de siderite maciça com pequeno agregado de esfalerite com exsoluções de calcopirite.

Amostra CB6

Mineralogia: CBI+APY+SP+CCP+TPZ+CBII

Descrição: Amostra de siderite maciça em que o topázio se encontra no contacto entre os carbonatos e os sulfuretos. A possível segunda geração de carbonatos corresponde a carbonatos existentes com a forma de palhetas que se sobrepõem à siderite maciça

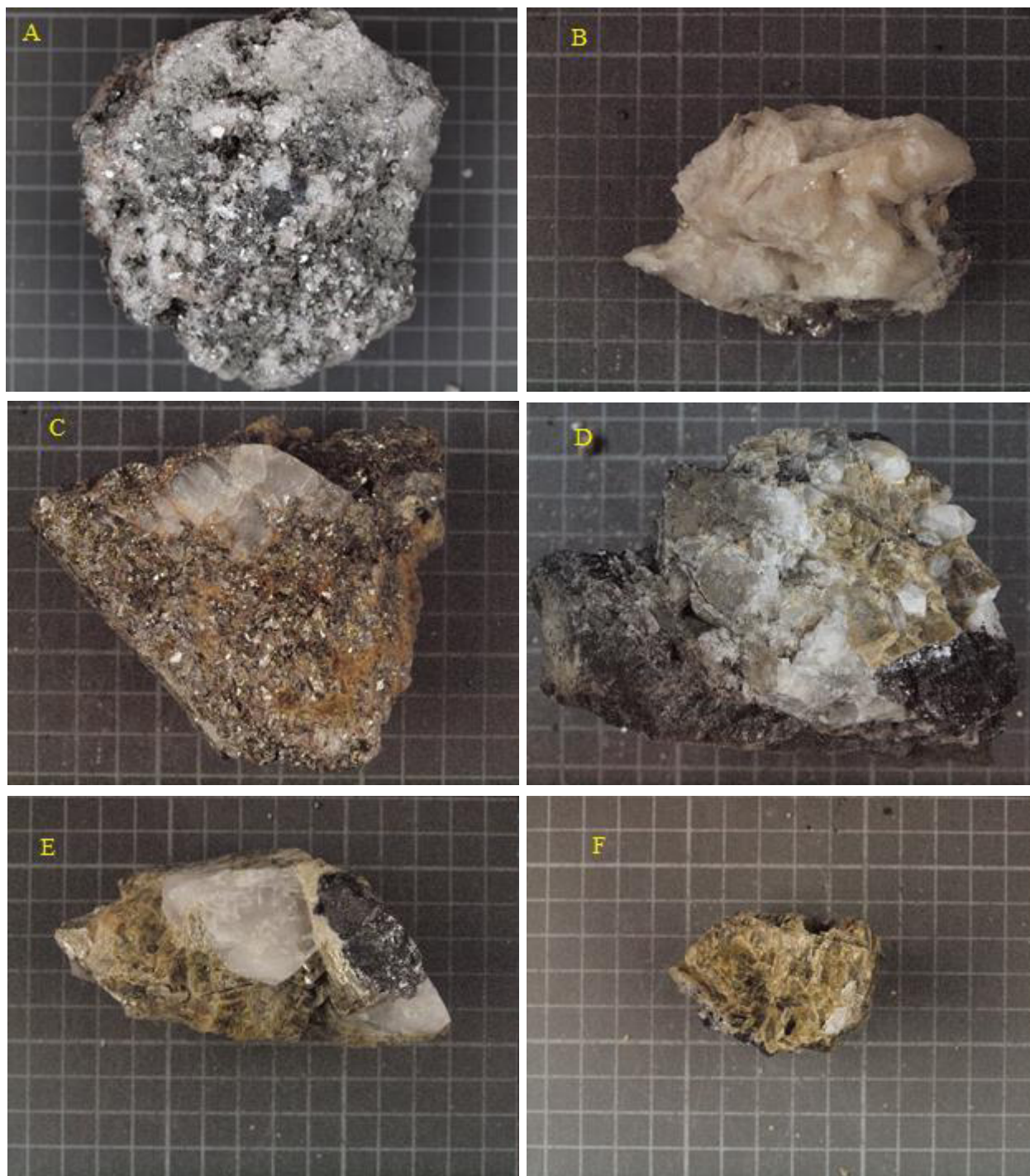


Figura 4 – Amostras da Mina da Panasqueira, as amostras encontram-se colocadas da esquerda para a direita e de cima para baixo, sendo estas correspondentes às seguintes: Letra A - amostra CB1, Letra B - amostra CB2, Letra C - amostra CB3, Letra D- amostra CB4, Letra E - amostra CB5, Letra F- amostra CB6.

Anexo III – Padrões isotópicos internos e resultados de DRX

Para cada uma das seguintes análises de DRX, são apresentados os seguintes dados: 1) Uma figura da amostra em questão; 2) Uma figura dos picos do difractograma, com o ângulo 2Theta no eixo das abscissas e o número de contagens em cada posição, no eixo das ordenadas; 3) Uma tabela dos dados de espaçamento intercrystalino (Å), intensidade relativa (%), posicionamento (°2θ), altura dos picos (contagens/segundo), fundo (contagens/segundo), largura (°2θ) e significância; 4) Tabela com os espaçamentos intercrystalinos (Å) das amostras comparativamente aos valores teóricos e os respectivos desvios (%). Os desvios dos picos obtidos via difração Raio-X foram calculados a partir dos valores do banco de dados do site: <http://www.webmineral.com/>

Amostra de calcite da mina de Cala (CCAL)

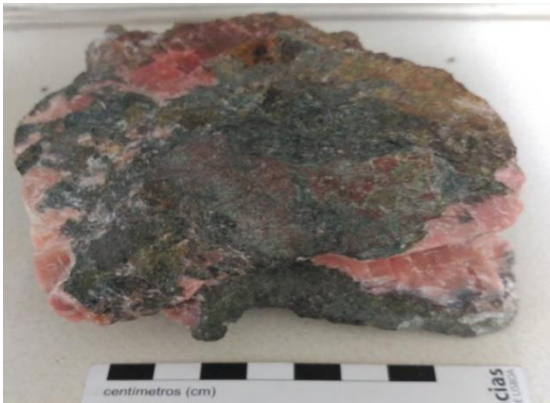


Figura 1 - Amostra de calcite (CCAL).

Tabela 1 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra CCAL.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
23.0877	206.18	0.1968	3.85241	6.74
29.4270	3058.37	0.1968	3.03535	100.00
31.4657	77.34	0.1476	2.84319	2.53
35.9981	391.05	0.1968	2.49493	12.79
39.4612	651.44	0.1968	2.28359	21.30
43.2091	542.73	0.1968	2.09381	17.75
47.1340	288.34	0.1476	1.92821	9.43
47.5588	756.07	0.1968	1.91197	24.72
48.5587	694.61	0.2460	1.87491	22.71
56.6018	155.72	0.1968	1.62610	5.09
57.4672	312.41	0.2952	1.60365	10.22
58.2596	63.72	0.2952	1.58372	2.08
60.6958	243.06	0.1476	1.52586	7.95
63.0787	51.97	0.3936	1.47383	1.70
64.7090	202.20	0.1968	1.44058	6.61
65.6497	173.13	0.1476	1.42220	5.66
69.2792	49.81	0.3936	1.35630	1.63
70.2901	86.35	0.1476	1.33925	2.82
72.9201	93.07	0.2952	1.29730	3.04
76.4491	34.91	0.2952	1.24597	1.14
77.2479	105.69	0.1800	1.23405	3.46

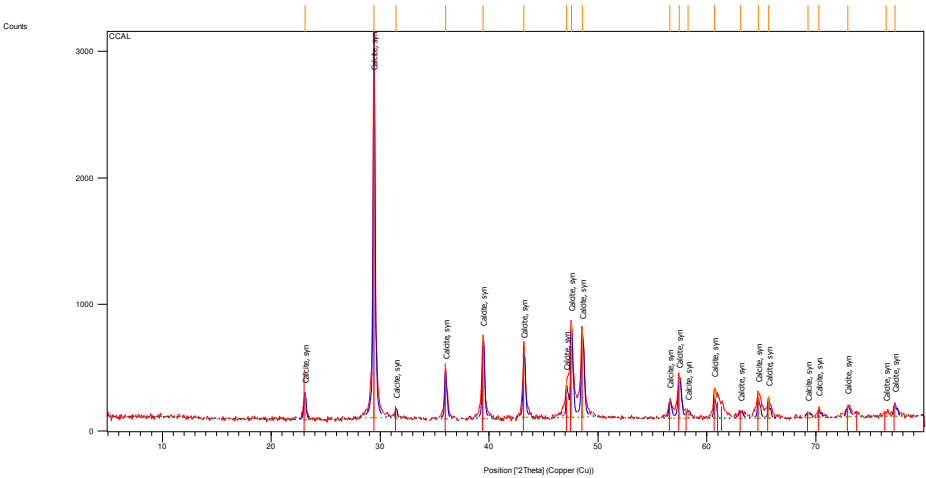


Figura 2 – Difractograma da amostra CCAL.

Tabela 2 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing calcite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
3,035	3,0354	0,013%
2,285	2,284	0,044%
2,095	2,094	0,048%

Amostra de calcite da mina de Neves Corvo (CNC)



Figura 3 - Amostra de calcite (CNC).

Tabela 3 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra CNC.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5.2231	24.87	0.0984	16.91977	1.17
7.0609	12.15	0.9840	12.51947	0.57
15.6319	11.99	0.7872	5.66901	0.57
20.7878	23.73	0.1968	4.27315	1.12
23.1191	144.03	0.1476	3.84725	6.79
29.4571	2120.71	0.1968	3.03232	100.00
31.3904	49.15	0.2460	2.84984	2.32
36.0456	294.78	0.1968	2.49175	13.90
39.4813	498.95	0.1968	2.28248	23.53
43.2228	533.40	0.1968	2.09318	25.15
47.1776	201.46	0.1476	1.92652	9.50
47.5652	643.84	0.2460	1.91173	30.36
48.5779	597.56	0.2460	1.87422	28.18
55.2600	20.39	0.1968	1.66236	0.96
56.6486	140.25	0.1476	1.62487	6.61
57.4788	294.67	0.1968	1.60336	13.90
58.2380	43.29	0.2952	1.58425	2.04
60.7084	226.27	0.1476	1.52557	10.67
61.4853	100.71	0.1968	1.50814	4.75
63.1424	69.92	0.1968	1.47250	3.30
64.7103	216.14	0.2460	1.44056	10.19
65.6392	144.34	0.2952	1.42240	6.81
69.3519	35.28	0.3936	1.35505	1.66
70.2549	92.96	0.1476	1.33983	4.38
72.9422	143.19	0.1476	1.29696	6.75
76.3965	45.43	0.1968	1.24670	2.14
77.1888	77.87	0.1800	1.23484	3.67

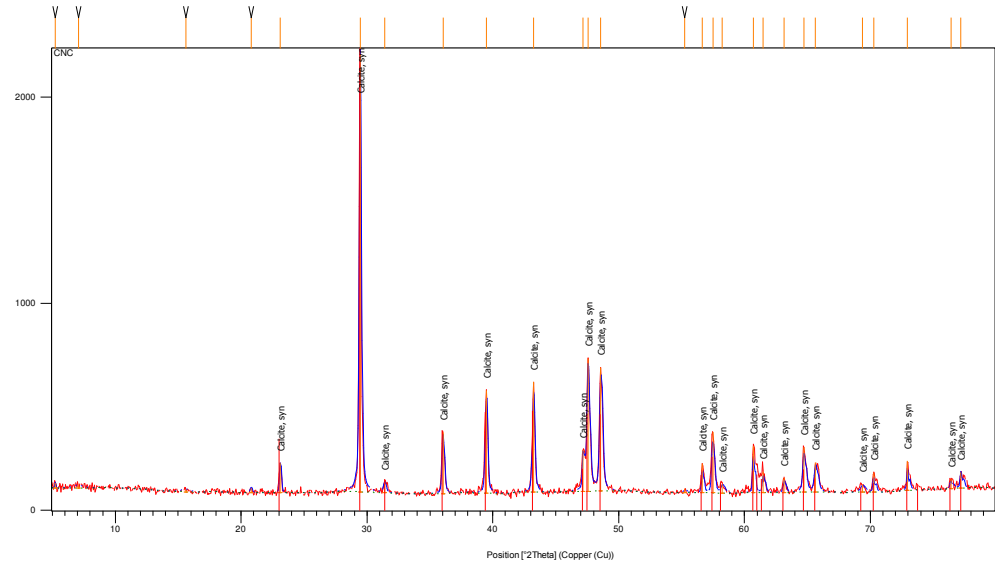


Figura 4 – Difractograma da amostra CNC.

Tabela 4 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing calcite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
3,035	3,032	0,099%
2,285	2,282	0,131%
2,095	2,093	0,099%

Amostra de siderite da mina da Panasqueira (SID)



Figura 5 - Amostra de siderite (SID).

Tabela 5 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra SID.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24.7737	609.46	0.0984	3.59393	7.48
32.0633	8145.93	0.1476	2.79155	100.00
38.3696	384.51	0.1476	2.34601	4.72
42.3688	681.30	0.1476	2.13337	8.36
44.8594	75.16	0.1968	2.02054	0.92
46.2042	593.11	0.1476	1.96482	7.28
50.7942	270.11	0.1476	1.79752	3.32
52.6376	1438.62	0.2400	1.73739	17.66
52.8857	1687.86	0.1476	1.73126	20.72
60.5219	87.72	0.2952	1.52982	1.08
61.5532	361.57	0.1476	1.50664	4.44
64.8226	252.99	0.1476	1.43833	3.11
65.3567	400.85	0.1476	1.42787	4.92
66.9888	995.49	0.1476	1.39699	12.22
67.8349	285.46	0.1476	1.38161	3.50
69.3524	217.98	0.2952	1.35505	2.68
73.9902	191.50	0.2952	1.28116	2.35
77.8970	146.06	0.4800	1.22538	1.79

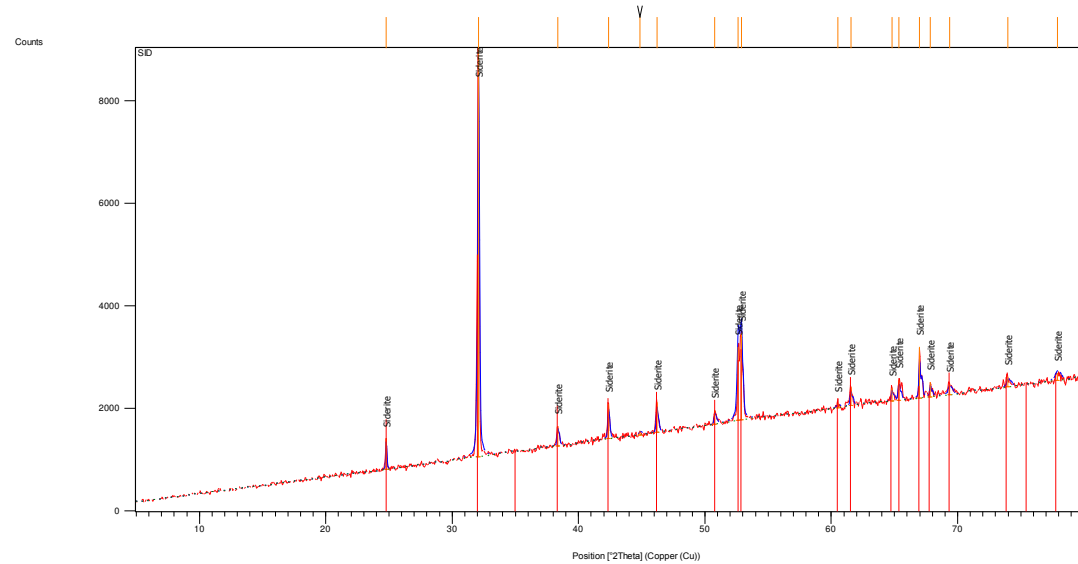


Figura 6 – Difractograma da amostra SID.

Tabela 6 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing siderite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
2,790	2,792	0,072%
1,734	1,731	0,173%
3,59	3,594	0,111%

Amostra de magnesite proveniente da Macedónia (MAG)



Figura 7 - Amostra de magnesite (MAG).

Tabela 7 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra MAG.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19.2809	22.76	0.1476	4.60357	0.30
25.1462	44.32	0.1476	3.54152	0.59
29.3852	53.53	0.2460	3.03957	0.71
32.6550	7529.67	0.2460	2.74230	100.00
35.8690	1246.47	0.1968	2.50362	16.55
38.8550	377.16	0.2460	2.31782	5.01
42.9972	4381.61	0.2460	2.10363	58.19
46.8409	1216.16	0.2460	1.93958	16.15
48.5795	20.32	0.3936	1.87416	0.27
51.6072	420.02	0.2460	1.77110	5.58
53.8865	3447.01	0.2952	1.70144	45.78
61.3834	470.10	0.2952	1.51040	6.24
62.3989	623.91	0.2952	1.48824	8.29
66.4093	531.53	0.2460	1.40777	7.06
68.3519	196.32	0.3444	1.37242	2.61
69.3259	764.61	0.3444	1.35550	10.15
70.2973	1043.38	0.3444	1.33913	13.86
75.9649	394.09	0.1968	1.25270	5.23
76.9134	164.96	0.2460	1.23960	2.19
79.6295	143.37	0.1800	1.20301	1.90

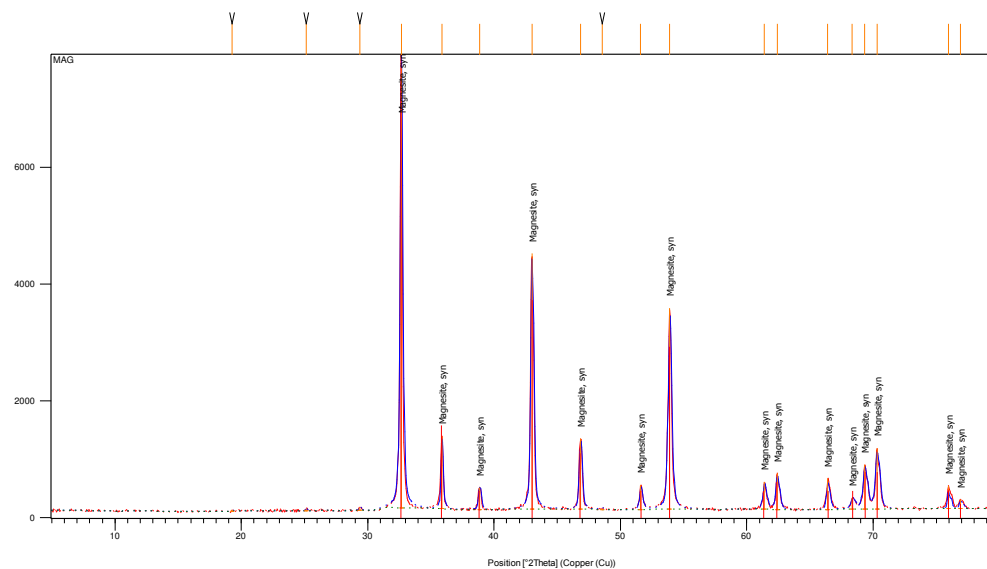


Figura 8 – Diffractograma da amostra MAG.

Tabela 8 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing magnesite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
2,742	2,7423	0,011%
2,102	2,103	0,048%
1,700	1,701	0,059%

Amostra de dolomite da mina de Neves Corvo (DNC)



Figura 9 - Amostra de dolomite (DNC).

Tabela 9 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra DNC.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22.2052	17.94	0.3936	4.00348	0.46
24.1138	200.60	0.1476	3.69077	5.18
25.7400	14.60	0.2460	3.46115	0.38
27.6448	23.51	0.2952	3.22685	0.61
30.9857	3874.61	0.2460	2.88613	100.00
33.5379	143.72	0.2460	2.67210	3.71
35.3826	118.60	0.1968	2.53691	3.06
37.4241	499.12	0.1968	2.40308	12.88
41.1669	1095.36	0.2952	2.19283	28.27
43.8251	166.94	0.2460	2.06580	4.31
44.9787	745.82	0.2460	2.01546	19.25
49.2742	200.36	0.2952	1.84935	5.17
50.4975	902.23	0.2460	1.80738	23.29
51.0725	1176.34	0.2460	1.78838	30.36
58.9293	278.85	0.1968	1.56731	7.20
59.7956	501.93	0.2952	1.54666	12.95
61.9285	70.58	0.2952	1.49841	1.82
63.4222	345.04	0.3936	1.46667	8.91
64.5257	198.12	0.1968	1.44423	5.11
65.1981	129.35	0.2952	1.43096	3.34
66.1859	102.46	0.3936	1.41198	2.64
67.3647	387.96	0.2460	1.39011	10.01
70.4459	135.89	0.3936	1.33667	3.51
72.6892	101.18	0.2460	1.30085	2.61
74.7174	123.25	0.1968	1.27049	3.18
76.9653	187.31	0.1800	1.23787	4.83

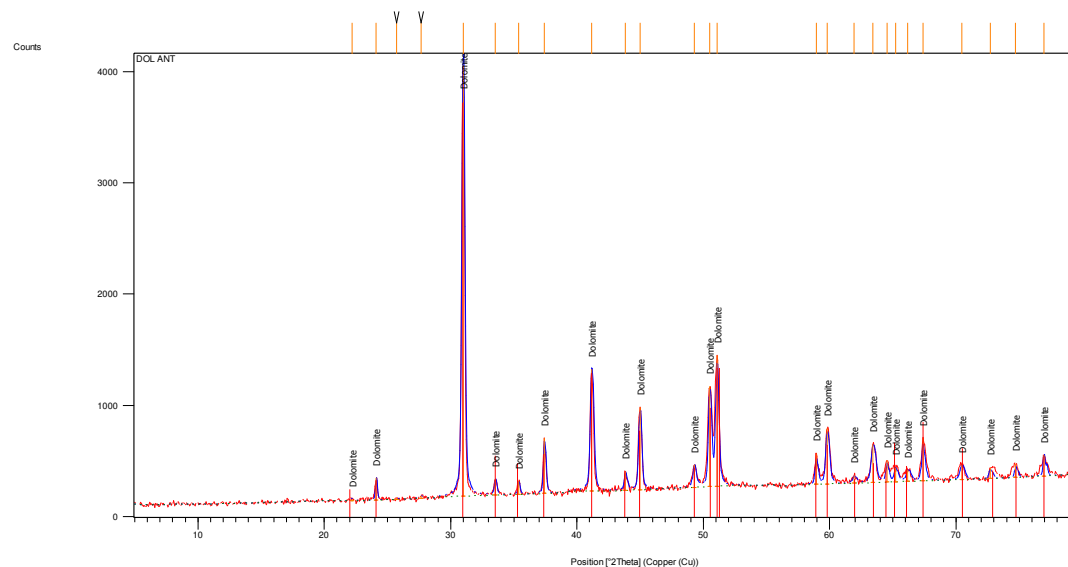


Figura 10 – Difratograma da amostra DNC.

Tabela 10 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing dolomite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
2,883	2,886	0,104%
2,191	2,192	0,046%
1,785	1,788	0,168%

Amostra de dolomite proveniente de Marrocos (DOLM)



Figura 11 - Amostra de dolomite (DOLM).

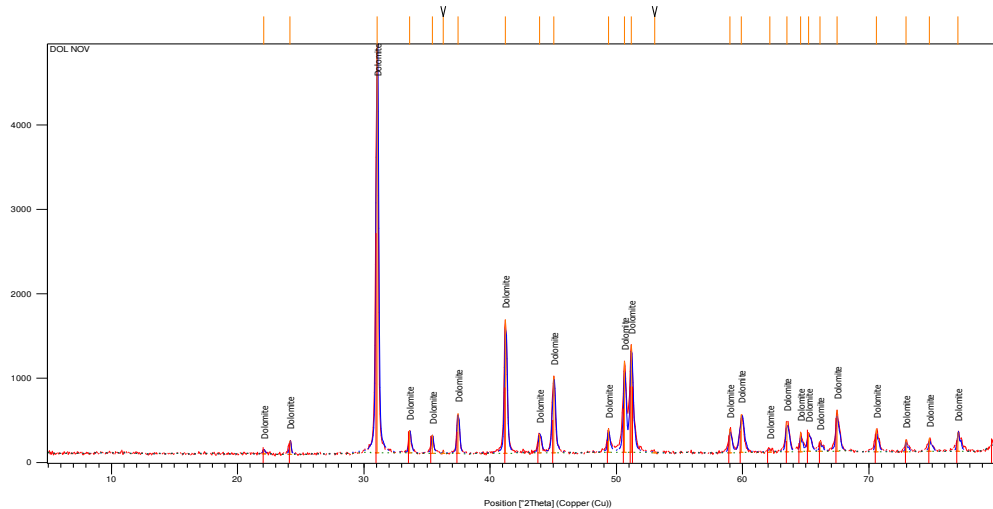


Figura 12 – Diffractograma da amostra DOLM.

Tabela 11 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra DOLM.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22.0744	51.86	0.1968	4.02692	1.07
24.1444	160.38	0.1476	3.68615	3.30
31.0445	4861.68	0.1968	2.88080	100.00
33.6350	264.71	0.1968	2.66461	5.44
35.4064	217.78	0.1968	2.53526	4.48
36.2993	30.53	0.1476	2.47492	0.63
37.4459	477.25	0.1968	2.40173	9.82
41.2162	1585.11	0.1968	2.19032	32.60
43.9093	227.06	0.2460	2.06203	4.67
45.0276	911.45	0.2460	2.01338	18.75
49.3594	281.24	0.1968	1.84636	5.78
50.6240	1082.26	0.1968	1.80316	22.26
51.1703	1276.57	0.2460	1.78519	26.26
53.0209	8.96	0.3444	1.72716	0.18
58.9919	289.37	0.1968	1.56579	5.95
59.9068	454.41	0.3444	1.54405	9.35
62.1477	26.53	0.3936	1.49365	0.55
63.5125	357.11	0.2460	1.46481	7.35
64.5844	230.53	0.1476	1.44306	4.74
65.2080	223.37	0.2952	1.43076	4.59
66.1368	122.82	0.1476	1.41291	2.53
67.4592	484.54	0.2460	1.38839	9.97
70.5852	272.82	0.1968	1.33437	5.61
72.9326	145.00	0.1476	1.29711	2.98
74.8032	161.37	0.1968	1.26925	3.32

Tabela 12 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing dolomite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
2,883	2,881	0,069%
2,191	2,190	0,046%
1,785	1,7852	0,011%

Amostra de aragonite proveniente de Marrocos (ARG)



Figura 13 - Amostra de aragonite (ARG).

Tabela 13 – Resultados obtidos da difração Raios-X da amostra ARG.

Pos. [°2Th]	Height [cts]	FWHM [°2Th]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
26.1942	1694.85	0.1615	3.39934	100.00
26.2605	847.42	0.1615	3.39935	50.00
27.1905	788.30	0.1740	3.27701	46.51
27.2593	394.15	0.1740	3.27701	23.26
29.4056	62.92	0.3936	3.03751	3.71
31.1186	108.33	0.1476	2.87410	6.39
33.1463	1266.56	0.1476	2.70278	74.73
36.1386	917.20	0.1968	2.48556	54.12
37.2825	280.15	0.1968	2.41188	16.53
37.9082	953.06	0.1476	2.37350	56.23
38.6344	508.38	0.3936	2.33054	30.00
41.1951	295.48	0.1968	2.19140	17.43
42.9287	488.09	0.1968	2.10683	28.80
45.8716	1573.09	0.1968	1.97829	92.82
48.3945	808.79	0.2952	1.88089	47.72
50.2541	635.11	0.1968	1.81556	37.47
52.4795	954.26	0.2460	1.74370	56.30
53.0270	545.28	0.2460	1.72698	32.17
53.9635	70.22	0.2952	1.69920	4.14
56.2324	73.21	0.2952	1.63590	4.32
59.2614	169.54	0.1968	1.55931	10.00
61.8582	113.94	0.1968	1.49994	6.72
62.9142	88.30	0.2460	1.47729	5.21
63.3960	108.13	0.2460	1.46722	6.38
66.0816	158.98	0.2460	1.41395	9.38
69.0497	167.67	0.1476	1.36024	9.89
75.2700	171.77	0.2952	1.26253	10.13
76.6987	214.49	0.2400	1.24151	12.66
77.0666	285.92	0.1476	1.23752	16.87
78.0021	209.48	0.1476	1.22500	12.36
79.3825	203.49	0.1800	1.20614	12.01

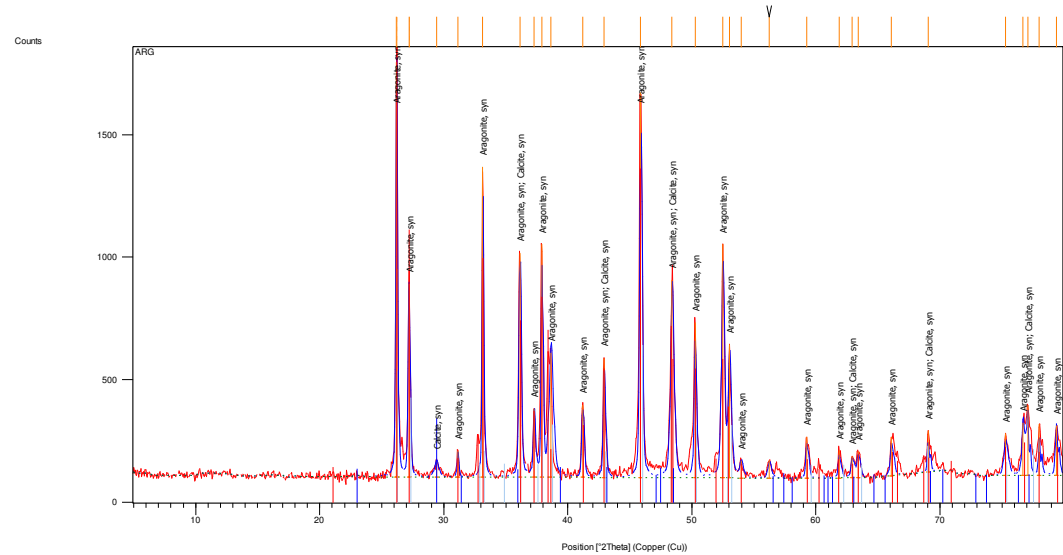


Figura 14 – Difratrograma da amostra ARG.

Tabela 14 – Comparação dos valores obtidos e valores teóricos para o mineral de interesse, com o desvio (%) associado a cada pico obtido via difração de Raios-X.

D-spacing aragonite (Å)	D-spacing amostra (Å)	Desvio (%)
3,396	3,399	0,088%
3,273	3,277	0,122%
1,977	1,978	0,051%

Anexo IV - Enquadramento e mineralogia das amostras da mina de Miguel Vacas

No presente anexo encontram-se as sondagens da mina de Miguel Vacas que estão ao cuidado da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). com as amostras respetivas a cada uma destas. Para cada uma das amostras encontra-se tabelada a informação relativa a quais as fases carbonatadas presentes. se a amostra está disponível em amostra de mão. lâmina delgada polida ou ambas. qual a metragem da amostra correspondente e qual a zona do depósito em que esta se enquadra:

Sondagem MV03

Tabela 1 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV03 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV03-04	-	X	-	X	X	X	71,5	Gossan
MV03-05	-	X	-	X	X	X	71,8	Gossan

Sondagem MV05

Tabela 2 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV05 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV05-01	X	-	-	X	X	X	80,5	Gossan

Sondagem MV06

Tabela 3 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV06 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV06-01	-	X	-	-	X	X	96,7	Sup. Ox/Red.
MV06-02	-	X	-	X	X	-	99,1	Sup. Ox/Red.
MV06-03	X	X	-	-	X	X	100,0	Sup. Ox/Red.
MV06-04		X		-	X	X	101,3	Sup. Ox/Red
MV06-05	-	X	-	-	X	-	103,0	Sup. Ox/Red

Sondagem MV07

Tabela 4 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV07 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV07-02	-	X	-	-	X	X	238,5	Sup. Red
MV07-03	-	X	-	-	X	-	241,0	Sup. Red
MV07-04	-	X	-	-	X	X	240,5	Sup. Red
MV07-05	-	X	-	-	X	X	241,8	Sup. Red
MV07-07	-	X	-	-	X	X	247,6	Sup. Red
MV07-08	-	X	-	-	X	X	249,3	Sup. Red

Sondagem MV09

Tabela 5 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV09 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV09-01	-	X	-	-	X	X	193,1	Hipogénica
MV09-02	-	X	-	-	X	-	205,8	Hipogénica
MV09-03		X		-		X	206,5	Hipogénica
MV09-04	-	X	-	-	X	X	206,8	Hipogénica
MV09-06	-	X	-	-	X	X	210,4	Hipogénica
MV09-07	-	X	X	-	X	-	210,5	Hipogénica
MV09-08	-	X		-	X	-	217,6	Hipogénica
MV09-09	-	X	X	-	X	-	237,7	Hipogénica
MV09-10	-	-	X	-	X	-	238,6	Hipogénica
MV09-11	-	X	X	-	X	-	239,4	Hipogénica
MV09-12	-	-	X	-	X	X	258,6	Hipogénica
MV09-13	-	X	X	-	X	-	259,5	Hipogénica
MV09-14	X	-	X	-	X	-	260,8	Hipogénica
MV09-15	-	-	X	-	X	-	261,4	Hipogénica
MV09-16	-	X	-	-	X	-	274,0	Hipogénica
MV09-17	-	X	X	-	X	-	276,2	Hipogénica
MV09-18	-	X	-	-	X	-	278,8	Hipogénica
MV09-21	-	X	-	-	X	X	305,3	Hipogénica
MV09-22	-	X	X	-	X	X	306,3	Hipogénica

Sondagem MV10

Tabela 6 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV10 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV10-01	-	-	X	-	X	-	159,0	Sup. Red.
MV10-03	-	X	-	-	X	X	170,6	Hipogénica
MV10-04	-	X	X	-	X	-	173,0	Hipogénica
MV10-05	-	X	-	-	X	-	174,2	Hipogénica
MV10-06	-	-	X	-	X	-	178,5	Hipogénica
MV10-08	-	X		-	X	X	187,1	Hipogénica
MV10-09	-	X	-	-	X	X	187,6	Hipogénica
MV10-10	-	X	-	-	X	X	190,2	Hipogénica
MV10-11	-	X		-	X	-	197,2	Hipogénica
MV10-12	-	-	X	-	X	X	208,3	Hipogénica
MV10-13	-	X	X	-	X	X	218,3	Hipogénica

Sondagem MV11

Tabela 7 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV11 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV11-02	-	X	-	-	X	-	206,1	Sup. Red.
MV11-03	-	X	-	-	X	-	208,9	Sup. Red.
MV11-04	-	X	-	-	X	-	216,8	Hipogénica
MV11-05	-	X	-	-	X	-	218,0	Hipogénica
MV11-07	-	X	-	-	X	-	278,9	Hipogénica

Sondagem MV12

Tabela 8 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV12 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV12-02	-	X	X	-	X	X	201,6	Hipogénica
MV12-04	-	X	-	-	X	-	208,9	Hipogénica
MV12-05	-	X	-	-	X	-	213,7	Hipogénica
MV12-06	-	X	-	-	X	-	219,2	Hipogénica
MV12-07	-	X	-	-	X	-	302,8	Hipogénica
MV12-08	-	X	-	-	X	-	308,8	Hipogénica
MV12-09	-	X	-	-	X	-	327,4	Hipogénica
MV12-10	-	X	-	-	X	-	333,9	Hipogénica
MV12-11	-	X	-	-	X	-	329,9	Hipogénica
MV12-12	-	X	-	-	X	X	330,6	Hipogénica
MV12-13	-	X	-	-	X	-	341,1	Hipogénica
MV12-15	-	X	X	-	X	-	337,8	Hipogénica
MV12-16	-	X	-	-	X	-	338,4	Hipogénica

Sondagem MV13

Tabela 9 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV13 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV13-02	-	X	-	-	X	-	193,1	Sup. Red.
MV13-03	-	X	-	-	X	-	196,1	Sup. Red.
MV13-04	-	X	-	-	X	-	205,1	Sup. Red.
MV13-06	-	X	-	-	X	-	204,3	Sup. Red.
MV13-07	-	X	-	-	X	-	204,1	Sup. Red.
MV13-08	-	X	-	-	X	X	218,4	Hipogénica
MV13-09	-	X	-	-	X	-	229,9	Hipogénica

Sondagem MV14

Tabela 10 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV14 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV14-01	-	X	-	-	X	-	182,0	Sup. Red.
MV14-02	-	X	-	-	X	-	186,2	Sup. Red.
MV14-04	-	X	-	-	X	-	187,3	Sup. Red.
MV14-05	-	X	-	-	X	-	191,0	Hipogénica
MV14-06	-	X	-	-	X	-	192,5	Hipogénica
MV14-07	-	X	-	-		-	196,7	Hipogénica
MV14-08	-	X	-	-	X	-	197,5	Hipogénica

Sondagem MV16

Tabela 11 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV16 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV16-01	-	X	-	-	X	-	234,2	Hipogénica
MV16-02	-	X	-	-	X	-	239,7	Hipogénica
MV16-03	-	X	-	-	X	-	239,9	Hipogénica
MV16-04	-	X	-	-	X	X	248,2	Hipogénica
MV16-05	-	X	-	-	X	-	252,6	Hipogénica
MV16-06	-	X	-	-	X	-	256,6	Hipogénica
MV16-07	-	X	X	-	X	X	271,5	Hipogénica
MV16-08	-	-	X	-	X	-	275,3	Hipogénica

Sondagem MV17

Tabela 12 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV17 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV17-01	-	X	-	-	X	-	263,0	Hipogénica
MV17-02	-	X	-	-	X	-	263,2	Hipogénica
MV17-03	-	X	-	-	X	-	271,9	Hipogénica
MV17-04	-	X	-	-	X	-	281,9	Hipogénica
MV17-05	-	X	-	-	X	-	288,6	Hipogénica

Sondagem MV18

Tabela 13 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV18 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV18-01	-	X	-	-	X	-	361,1	Hipogénica
MV18-02	-	X	-	-	X	-	368,5	Hipogénica
MV18-03	-	X	-	-	X	-	373,6	Hipogénica
MV18-04	-	X	-	-	X	X	375,0	Hipogénica
MV18-05	-	X	-	-	X	-	387,6	Hipogénica
MV18-06	-	X	-	-	X	-	392,7	Hipogénica
MV18-07	-	X	-	-	X	-	393,5	Hipogénica
MV18-08	-	X	-	-	X	-	398,0	Hipogénica
MV18-09	-	-	X	-	X	-	402,2	Hipogénica

Sondagem MV19

Tabela 14 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV19 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV19-01	-	X	-	-	X	-	151,8	Sup. Red.
MV19-02	-	X	-	-	X	-	158,2	Sup. Red.
MV19-03	-	X	X	-	X	-	161,6	Sup. Red.
MV19-04	-	X	X	-	X	-	166,3	Sup. Red.
MV19-05	-	X	-	-	X	-	175,1	Sup. Red.

Sondagem MV20

Tabela 15 – Mineralogia presente nas amostras da sondagem MV20 e correspondência das amostras com as zonas do depósito.

Amostra	Calcite	Dolomite	Siderite	Malaquite	Amostra	LDP	Metragem	Zona
MV20-01	-	X	-	-	X	-	132,3	Sup. Red.
MV20-03	-	X	-	-	X	X	134,4	Sup. Red.
MV20-04	-	X	-	-	X	-	140,2	Sup. Red.
MV20-05	-	X	-	-	X	-	137,9	Sup. Red.
MV20-07	-	-	X	-	X	X	145,9	Hipogénica
MV20-08	-	X	-	-	X	-	150,0	Hipogénica
MV20-09	-	-	X	-	X	-	151,8	Hipogénica
MV20-10	-	-	X	-	X	-	155,5	Hipogénica
MV20-11	-	X	X	-	X	-	158,6	Hipogénica
MV20-12	-	X	-	-	X	-	163,7	Hipogénica
MV20-13	-	-	X	-	X	-	165,2	Hipogénica
MV20-14	-	-	X	-	X	-	166,5	Hipogénica

Anexo V – Química mineral dos padrões isotópicos internos e amostras da mina de Miguel Vacas

Amostra de aragonite proveniente de Marrocos (ARA)

Tabela 1 – Análises de EMPA em grãos de aragonite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) de amostra proveniente de Marrocos , com respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 1 – Análises de EMPA em grãos de aragonite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) de uma amostra proveniente de Marrocos , com respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 1 – Análises de EMPA em grãos de aragonite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) de uma amostra proveniente de Marrocos , com respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 1 – Análises de EMPA em grãos de aragonite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) de uma amostra proveniente de Marrocos , com respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Amostra de calcite da mina de Cala (CCAL)

Tabela 2 – Análises de EMPA em grãos de calcite (CaCO_3) de uma amostra da mina de Cala, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 2 – Análises de EMPA em grãos de calcite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) de uma amostra da mina de Cala, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Amostra de calcite da mina de Neves Corvo (CNC)

Tabela 3 – Análises de EMPA em grãos de calcite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), de uma amostra da mina de Neves Corvo, com os respectivos pesos elementares e distribuições iónicas.

[illegible]

Amostra de siderite da mina da Panasqueira (SID)

Tabela 4 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina da Panasqueira, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Amostra de magnesite proveniente da Macedónia (MAG)

Tabela 5 – Análises de EMPA em grãos de magnesite ($\text{Mg}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da Macedónia, com os respectivos pesos elementares e distribuições iónicas.

[illegible]

Amostra de dolomite proveniente de Marrocos (DOL)

Tabela 6 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de uma amostra proveniente de Marrocos, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Amostra	DOL	DOL	DOL	DOL	DOL	DOL	DOL	DOL	DOL	DOL
Análise	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

[illegible]

Tabela 6 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de uma amostra proveniente de Marrocos, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Amostra de dolomite da mina de Neves Corvo (DNC)

Tabela 7 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de uma amostra proveniente da mina de Neves Corvo, com os respectivos pesos elementares e distribuições iónicas.

[illegible]

Carbonatos das amostras da mina de Miguel Vacas

Calcites ($\text{Ca}(\text{CO})_3$)

Tabela 8 – Análises de EMPA em grãos de calcite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra	MV6-3	MV6-3	MV6-3	MV6-3	MV6-3	MV6-3
	B1	B1	B1	B1	B1	B1
Análise	1	2	3	4	5	6
Peso dos óxidos %						
CaO	54,412	53,347	54,163	50,482	53,971	52,062
La2O3	0,075	0,011	0,056	0,000	0,000	0,099
SrO	0,000	0,000	0,000	0,017	0,006	0,000
BaO	0,015	0,000	0,089	0,000	0,000	0,000
Na2O	0,010	0,082	0,007	0,004	0,000	0,000
Ce2O3	0,046	0,033	0,000	0,071	0,056	0,026
FeO	0,241	0,419	0,260	6,622	0,288	1,073
TiO2	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,062
MgO	0,382	0,666	0,404	0,470	0,346	1,800
MnO	0,980	1,080	1,101	0,874	0,967	0,950
ZnO	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000
Total	56,161	55,638	56,125	58,540	55,634	56,072
Número de iões						
Ca	1,944	1,916	1,938	1,770	1,946	1,851
La	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001
Sr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ba	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Na	0,001	0,008	0,001	0,000	0,000	0,000
Ce	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
Fe	0,007	0,012	0,007	0,181	0,008	0,030
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002
Mg	0,019	0,033	0,020	0,023	0,017	0,089
Mn	0,028	0,031	0,031	0,024	0,028	0,027
Zn	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Total	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Dolomites ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 9 – Análises de EMPA em grãos de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de amostras provenientes da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Siderite ($\text{Fe}(\text{CO})_3$)

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

[illegible]

Tabela 10 – Análises de EMPA em grãos de siderite ($\text{Fe}(\text{CO}_3)$), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra	MV20-14	MV20-14	MV20-14
	B2	B2	B2
Análise	99	100	101
Peso dos óxidos %			
CaO	0,089	0,104	0,144
La₂O₃	0,000	0,000	0,000
SrO	0,054	0,057	0,000
BaO	0,000	0,000	0,000
Na₂O	0,037	0,000	0,120
Ce₂O₃	0,000	0,372	0,152
FeO	51,769	50,755	53,135
TiO₂	0,075	0,037	0,000
MgO	5,902	5,946	5,870
MnO	1,772	1,822	1,811
Total	59,698	59,093	61,232
Número de iões			
Ca	0,004	0,004	0,006
La	0,000	0,000	0,000
Sr	0,001	0,001	0,000
Ba	0,001	0,001	0,000
Na	0,004	0,000	0,013
Ce	0,000	0,005	0,002
Fe	1,605	1,596	1,607
Ti	0,003	0,002	0,000
Mg	0,326	0,333	0,316
Mn	0,056	0,058	0,055
Total	2,000	2,000	2,000

Óxidos e Sulfuretos das amostras da mina de Miguel Vacas

Tabela 11 – Análises de EMPA em grãos de óxido de cobre (CuO), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Óxido de Cobre (CuO)			
Amostra	MV3-4	MV3-4	MV3-4
Análise	1	2	3
Peso dos óxidos %			
P₂O₅	0,208	0,151	0,099
Na₂O	0,015	0,006	0,000
SO₃	0,157	0,142	0,165
BaO	0,180	0,197	0,159
Bi₂O₃	0,020	0,000	0,051
MgO	0,048	0,078	0,052
PbO	0,000	0,000	0,101
V₂O₃	0,021	0,018	0,005
Ag₂O	0,000	0,000	0,000
As₂O₅	0,080	0,084	0,278
K₂O	0,010	0,001	0,000
Cr₂O₃	0,004	0,024	0,011
CaO	0,091	0,076	0,075
Al₂O₃	0,010	0,003	0,000
SnO₂	0,000	0,040	0,030
FeO	4,659	3,263	5,272
ZnO	0,118	0,058	0,140
SiO₂	0,091	0,025	0,074
TiO₂	0,023	0,000	0,000
NiO	0,014	0,018	0,000
Ta₂O₅	0,219	0,205	0,126
ZrO₂	0,000	0,049	0,017
MnO	0,000	0,010	0,036
CuO	75,281	76,302	73,310
CoO	0,023	0,022	0,022
Nb₂O₅	0,023	0,022	0,009
WO₃	0,152	0,051	0,029
Au₂O	0,000	0,000	0,000
Total	81,424	80,846	80,039
Número de íões			
P	0,001	0,003	0,002
Na	0,000	0,000	0,000
S	0,002	0,002	0,002
Ba	0,001	0,001	0,001
Bi	0,000	0,000	0,000
Mg	0,001	0,002	0,001
Pb	0,000	0,000	0,000
V	0,000	0,000	0,000
Ag	0,000	0,000	0,000
As	0,001	0,002	0,001
K	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000
Ca	0,001	0,001	0,001
Al	0,000	0,000	0,000
Sn	0,000	0,000	0,000
Fe	0,045	0,073	0,060
Zn	0,001	0,002	0,001
Si	0,000	0,001	0,001
Ti	0,000	0,000	0,000
Ni	0,000	0,000	0,000
Ta	0,001	0,001	0,001
Zr	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,001	0,000
Cu	0,913	0,942	0,925
Co	0,000	0,000	0,000
Nb	0,000	0,001	0,001
W	0,000	0,000	0,000
Au	0,000	0,000	0,000
Total	1,000	0,000	0,000

Calcocite (Cu_2S)

[illegible]

Tabela 13 – Análises de EMPA em grãos de calcocite (Cu₂S), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra Análise	MV6-3 9	MV6-3 10	MV6-3 11	MV6-3 12	MV6-3 13
Peso elementar %					
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,058
Ga	0,024	0,000	0,005	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,000	0,074	0,019
Au	0,000	0,067	0,005	0,000	0,000
Ag	0,044	0,052	0,002	0,000	0,024
Ge	0,009	0,000	0,009	0,000	0,000
Cd	0,017	0,031	0,000	0,034	0,043
Mo	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000
In	0,053	0,000	0,000	0,050	0,000
As	0,000	0,048	0,025	0,000	0,000
Sn	0,000	0,011	0,009	0,000	0,000
S	21,413	21,105	21,309	21,283	20,639
Ni	0,012	0,000	0,000	0,000	0,023
Se	0,026	0,000	0,007	0,000	0,057
Zn	0,041	0,056	0,220	0,000	0,052
Fe	0,015	0,010	0,000	0,008	0,000
Sb	0,014	0,000	0,000	0,018	0,013
Mn	0,026	0,047	0,000	0,005	0,008
Co	0,000	0,025	0,012	0,019	0,000
W	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Te	0,000	0,003	0,000	0,076	0,000
Cu	82,459	82,872	82,579	82,743	81,705
Total	104,153	104,349	104,182	104,310	102,641
Número de iões					
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ga	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Au	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Ag	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
In	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
As	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S	1,018	1,004	1,013	1,012	0,999
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Se	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Zn	0,001	0,001	0,005	0,000	0,001
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Co	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
W	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Te	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Cu	1,977	1,989	1,981	1,985	1,996
Total	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000

Tabela 14 – Análises de EMPA em grãos de calcopirite (CuFeS_2), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra	MV16-4	MV16-4	MV16-4	MV16-4	MV16-4	MV16-4
Análise	B4	B4	B5	B5	B5	B5
	8	9	10	11	12	13
Peso elementar %						
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ga	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,025	0,023	0,000	0,000	0,044	0,070
Au	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,063
Ag	0,028	0,026	0,017	0,003	0,006	0,000
Ge	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,043
Cd	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mo	0,062	0,044	0,000	0,037	0,051	0,015
In	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000
As	0,045	0,024	0,008	0,000	0,000	0,000
Sn	0,149	0,159	0,000	0,041	0,155	0,123
S	34,976	35,059	35,496	35,335	35,382	35,110
Ni	0,004	0,001	0,019	0,000	0,000	0,000
Se	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,000	0,012	0,170	0,000	0,000	0,066
Fe	30,446	30,455	30,335	30,541	30,394	30,252
Sb	0,015	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000
Mn	0,004	0,013	0,000	0,000	0,005	0,000
Co	0,000	0,039	0,003	0,003	0,000	0,000
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu	35,250	34,864	35,470	35,734	35,780	35,603
Total	101,036	100,777	101,518	101,713	101,817	101,345
Número de iões						
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ga	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Ag	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Cd	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mo	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
In	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
As	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn	0,002	0,002	0,000	0,001	0,002	0,002
S	1,989	1,996	2,002	1,993	1,995	1,990
Ni	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Se	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,002
Fe	0,994	0,995	0,982	0,989	0,984	0,985
Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Co	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu	1,011	1,001	1,010	1,017	1,018	1,018
Total	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000

Pirites (FeS₂)

Tabela 16 – Análises de EMPA em grãos de pirite (FeS_2), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra	MV12-2	MV12-2	MV12-2	MV12-2	MV12-2	MV12-2	MV12-2	MV12-2	MV12-2
Análise	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Peso elementar %									
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ga	0,013	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021
Pb	0,005	0,000	0,000	0,000	0,008	0,135	0,093	0,181	0,000
Au	0,000	0,066	0,000	0,000	0,035	0,000	0,040	0,000	0,032
Ag	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000
In	0,039	0,022	0,030	0,036	0,000	0,019	0,118	0,000	0,042
As	0,057	0,035	0,067	0,032	0,000	0,137	0,064	0,093	2,713
Sn	0,000	0,000	0,000	0,051	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000
S	53,553	53,118	50,659	53,168	53,251	52,784	52,833	53,286	50,399
Ni	0,030	0,000	0,091	0,008	0,047	0,000	0,042	0,039	0,017
Se	0,019	0,000	0,000	0,018	0,008	0,042	0,000	0,000	0,000
Zn	0,000	0,033	0,059	0,036	0,104	0,000	0,112	0,083	0,000
Fe	47,044	45,793	45,816	46,011	46,382	45,776	45,999	45,800	45,259
Sb	0,028	0,017	0,025	0,034	0,026	0,000	0,000	0,040	0,000
Mn	0,004	0,027	0,000	0,008	0,000	0,000	0,027	0,000	0,000
Co	0,069	0,084	0,151	0,514	0,003	0,015	0,037	0,017	0,090
W	0,139	0,000	0,055	0,026	0,000	0,000	0,149	0,136	0,000
Te	0,000	0,032	0,000	0,023	0,010	0,000	0,035	0,012	0,014
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,098	0,069	0,000
Total	101,000	99,264	96,953	99,978	99,874	98,922	99,699	99,776	98,587
Número de iões									
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ga	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000
Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ag	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
In	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
As	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,001	0,045
Sn	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S	1,991	2,003	1,969	1,995	1,997	2,000	1,993	2,003	1,948
Ni	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000
Se	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Zn	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,002	0,002	0,000
Fe	1,004	0,992	1,023	0,991	0,999	0,996	0,996	0,989	1,004
Sb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Co	0,001	0,002	0,003	0,010	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002
Te	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000

Tabela 15 – Análises de EMPA em grãos de pirite (FeS_2), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra	MV20-11 B2	MV20-11 B2	MV20-11 B2	MV20-11 B2	MV20-11 B3	MV20-11 B3	MV20-11 B3	MV20-11 B3
Análise	25	26	27	28	29	30	31	32
Peso elementar %								
Bi	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ga	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,045	0,000	0,010	0,013	0,043	0,048	0,000
Au	0,000	0,040	0,031	0,016	0,000	0,000	0,000	0,034
Ag	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,010	0,005	0,043
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd	0,000	0,020	0,039	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000
In	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,002	0,000	0,000
As	1,395	0,163	0,003	2,650	0,494	0,508	0,003	0,080
Sn	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,048	0,000	0,010
S	53,567	54,506	54,634	52,807	53,017	54,247	54,416	54,520
Ni	0,047	0,000	0,033	0,000	0,044	0,005	0,012	0,000
Se	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,023	0,000	0,011
Zn	0,001	0,000	0,016	0,057	0,016	0,000	0,024	0,094
Fe	47,088	47,546	47,568	46,941	46,961	47,438	47,432	47,731
Sb	0,000	0,047	0,033	0,021	0,005	0,000	0,018	0,000
Mn	0,020	0,033	0,000	0,000	0,016	0,000	0,051	0,022
Co	0,026	0,029	0,007	0,003	0,009	0,044	0,017	0,025
Te	0,000	0,086	0,000	0,069	0,079	0,168	0,098	0,000
Cu	0,084	0,001	0,011	0,000	0,000	0,036	0,000	0,000
Total	102,228	102,516	102,418	102,575	100,695	102,572	102,130	102,570

[illegible]

Arsenopirites (FeAsS)

Tabela 16 – Análises de EMPA em grãos de arsenopirite (AsFeS), de uma amostra proveniente da mina de Miguel Vacas, com os respectivos pesos elementares e distribuições iônicas.

Amostra	MV10-3	MV10-3	MV10-3	MV10-3
B1	B1	B1	B1	B1
Análise	1	2	3	4
Peso elementar %				
Bi	0,000	0,095	0,000	0,000
Ga	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,150	0,157
Au	0,000	0,000	0,069	0,000
Ag	0,000	0,060	0,003	0,024
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd	0,000	0,000	0,039	0,004
Mo	0,000	0,000	0,004	0,009
In	0,010	0,010	0,009	0,000
As	39,087	37,555	37,073	39,803
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000
S	23,518	24,959	24,440	22,717
Ni	0,000	0,054	0,040	0,006
Se	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,040	0,064	0,000	0,000
Fe	36,423	36,817	37,019	36,019
Sb	0,888	0,426	1,389	0,626
Mn	0,000	0,040	0,000	0,000
Co	0,025	0,000	0,024	0,023
Te	0,000	0,019	0,000	0,000
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	99,991	100,099	100,259	99,388
Número de iões				
Bi	0,000	0,001	0,000	0,000
Ga	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,000	0,000	0,001	0,001
Au	0,000	0,000	0,001	0,000
Ag	0,000	0,001	0,000	0,000
Ge	0,000	0,000	0,000	0,000
Cd	0,000	0,000	0,001	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000
In	0,000	0,000	0,000	0,000
As	0,817	0,773	0,768	0,843
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000
S	1,149	1,200	1,182	1,124
Ni	0,000	0,001	0,001	0,000
Se	0,000	0,000	0,000	0,000
Zn	0,001	0,002	0,000	0,000
Fe	1,021	1,016	1,028	1,023
Sb	0,011	0,005	0,018	0,008
Mn	0,000	0,001	0,000	0,000
Co	0,001	0,000	0,001	0,001
Te	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	3,000	3,000	3,000	3,000

Anexo VI - Testes de tempo de reação

No presente anexo serão analisadas duas corridas (30 e 50 minutos) de carbonatos (dolomite e padrão internacional primário NBS19), nas quais as amostras de dolomite serão corrigidas contra o padrão internacional. As correções apresentadas neste anexo, restringem-se apenas às correções do padrão internacional primário em ambas as corridas.

Tabela 1 - Resultados das análises isotópicas de amostras de padrão internacional primário (NBS19) e dois tipos de dolomites, tempo de reação de 30 minutos. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ expressos em VPDB.

TR=30'	T. total	SAMPLE	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
18-05-2017	0:00	NBS-19G	1,980	1,950	0,006	-2,238	-2,200	0,013
18-05-2017	0:45	DMAR	5,666	5,625	0,008	-1,148	-1,113	0,010
18-05-2017	1:32	DMAR	5,641	5,589	0,007	-0,999	-0,967	0,012
18-05-2017	2:19	DMV10-13	3,093	3,030	0,005	-0,184	-0,156	0,009
18-05-2017	3:05	DMV10-13	3,126	3,052	0,012	-0,196	-0,171	0,011
18-05-2017	3:51	NBS-19G	2,035	1,950	0,006	-2,222	-2,200	0,005

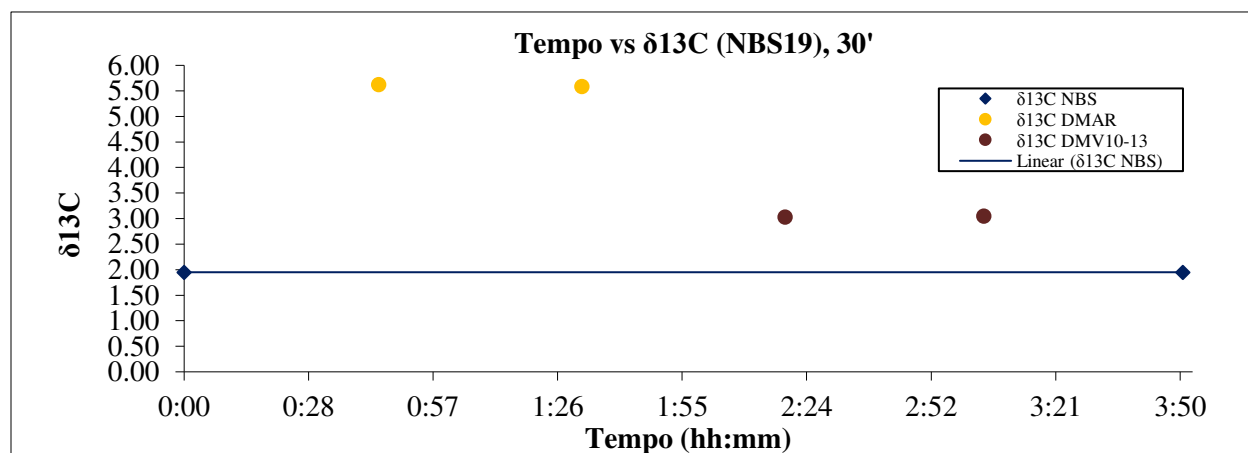


Figura 1 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ de amostras de padrão internacional secundário NBS-19, juntamente com amostras de dolomite de Marrocos e da mina de Miguel Vacas. Valores apresentados na escala VPDB.

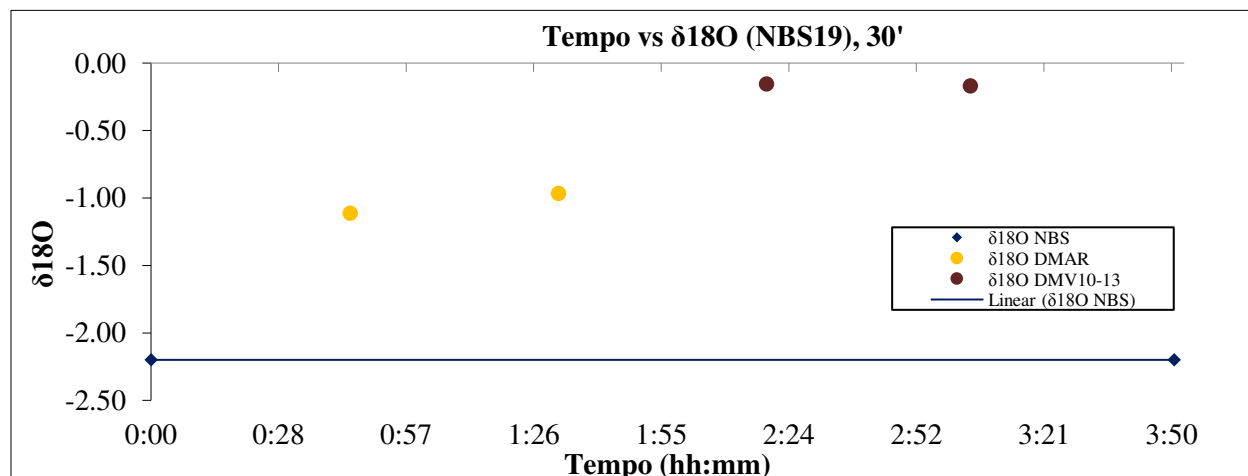


Figura 2 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ de amostras de padrão internacional secundário NBS-19, juntamente com amostras de dolomite de Marrocos e da mina de Miguel Vacas. Valores apresentados na escala VPDB.

Tabela 2 - Resultados das análises isotópicas de amostras de padrão internacional primário (NBS19) e dois tipos de dolomites, tempo de reação de 50 minutos. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ expressos em VPDB.

TR=50'	T. total	SAMPLE	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
19-05-2017	0:00	NBS19G	1,841	1,950	0,006	-2,371	-2,200	0,008
19-05-2017	1:06	DOLM	5,536	5,606	0,005	-1,139	-0,998	0,008
19-05-2017	2:12	DOLM	5,641	5,673	0,007	-0,999	-0,887	0,012
19-05-2017	3:19	MV10-13	3,093	3,085	0,005	-0,184	-0,103	0,009
19-05-2017	4:25	MV10-13	3,126	3,080	0,012	-0,196	-0,144	0,011
19-05-2017	5:31	NBS19G	2,035	1,950	0,006	-2,222	-2,200	0,005

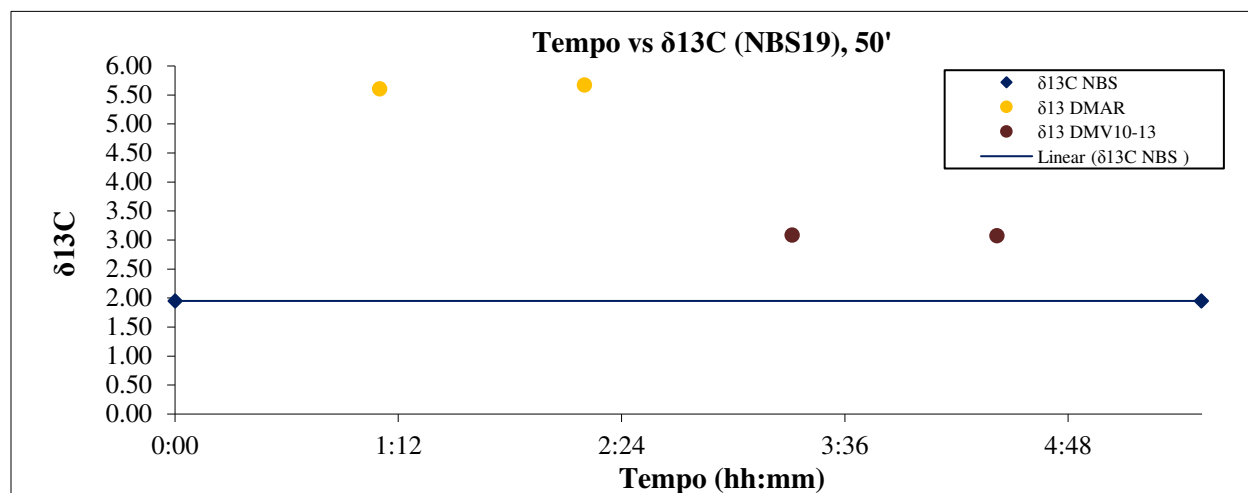


Figura 4 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ de amostras de padrão internacional secundário NBS-19, juntamente com amostras de dolomite de Marrocos e da mina de Miguel Vacas. Valores apresentados na escala VPDB.

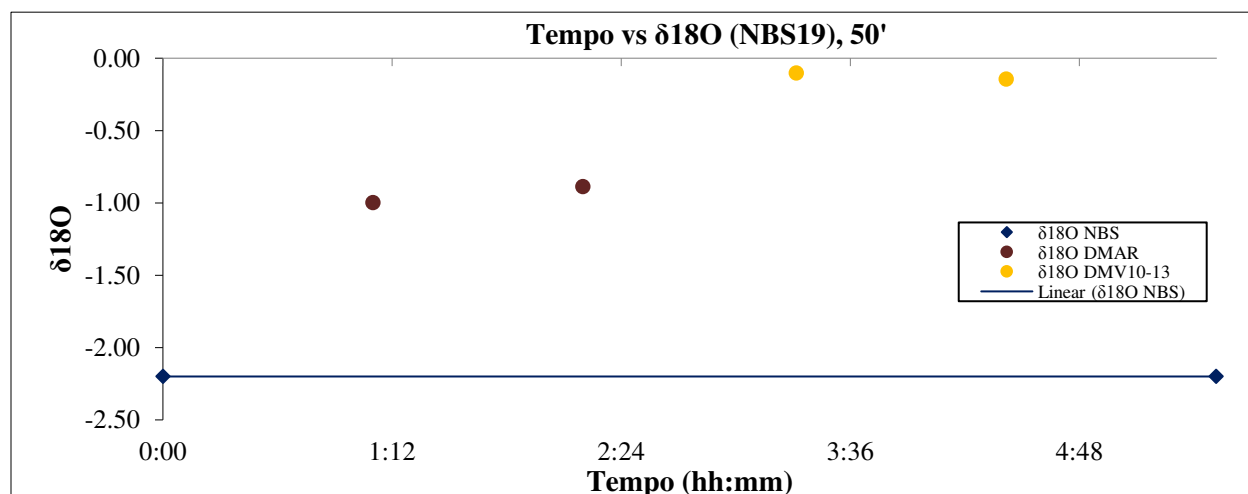


Figura 3 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ de amostras de padrão internacional secundário NBS-19, juntamente com amostras de dolomite de Marrocos e da mina de Miguel Vacas. Valores apresentados na escala VPDB.

Anexo VII

Resultados e correções das corridas realizadas

Análises isotópicas do padrão isotópico internacional secundário NBS19

Tabela 1 - Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes das amostras de padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

01-12-2016	SAMPLE	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
	NBS-19G	0:00	1,881	1,950	0,006	-2,296	-2,200	0,002
	NBS-19G	1:30	1,932	1,950	0,008	-2,093	-2,200	0,010
	NBS-19G	8:27	1,877	1,950	0,007	-2,283	-2,200	0,005
	NBS-19G	9:05	1,868	1,950	0,004	-2,259	-2,200	0,009
		AVERAGE	1,890	1,950	0,006	-2,233	-2,200	0,007
02-12-2016	NBS-19G	0:00	1,923	1,950	0,005	-2,230	-2,200	0,008
	NBS-19G	0:37	1,928	1,950	0,003	-2,187	-2,200	0,011
	NBS-19G	7:22	1,921	1,950	0,006	-2,268	-2,200	0,004
	NBS-19G	7:58	1,926	1,950	0,002	-2,266	-2,200	0,014
	NBS-19G	12:17	1,828	1,950	0,005	-2,322	-2,200	0,007
	NBS-19G	14:45	1,863	1,950	0,002	-2,331	-2,200	0,011
		AVERAGE	1,898	1,950	0,004	-2,267	-2,200	0,009
05-12-2016	NBS-19G	0:19	2,018	1,950	0,005	-2,180	-2,200	0,006
	NBS-19G	4:18	1,956	1,950	0,008	-2,267	-2,200	0,004
	NBS-19G	6:46	1,957	1,950	0,012	-2,288	-2,200	0,014
	NBS-19G	9:51	1,943	1,950	0,004	-2,266	-2,200	0,016
	NBS-19G	12:19	1,958	1,950	0,006	-2,246	-2,200	0,007
	NBS-19G	15:25	1,933	1,950	0,003	-2,128	-2,200	0,007
	NBS-19G	16:03	1,844	1,950	0,006	-2,000	-2,200	0,009
		AVERAGE	1,944	1,950	0,006	-2,196	-2,200	0,009
14-12-2016	NBS-19G	0:00	1,895	1,950	0,008	-2,347	-2,200	0,007
	NBS-19G	1:14	1,990	1,950	0,009	-2,206	-2,200	0,009
	NBS-19G	4:17	1,940	1,950	0,009	-2,214	-2,200	0,013
	NBS-19G	6:43	1,982	1,950	0,014	-2,343	-2,200	0,009
	NBS-19G	9:47	1,925	1,950	0,010	-2,282	-2,200	0,010
	NBS-19G	12:51	1,971	1,950	0,010	-2,228	-2,200	0,006
	NBS-19G	13:27	1,997	1,950	0,002	-2,266	-2,200	0,009
		AVERAGE	1,957	1,950	0,009	-2,269	-2,200	0,009

Tabela 2 - Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes das amostras de padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

02-03-2017	Sample	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}$	IntStd	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cor}}$	IntStd
	NBS-19G	0:00	1,959	1,950	0,003	-2,273	-2,200	0,012
	NBS-19G	0:37	2,015	1,950	0,006	-2,076	-2,200	0,009
	NBS-19G	4:52	1,937	1,950	0,004	-2,390	-2,200	0,014
	NBS-19G	8:33	2,101	1,950	0,014	-2,619	-2,200	0,003
	NBS-19G	12:14	2,270	1,950	0,021	-2,460	-2,200	0,008
	NBS-19G	15:56	2,371	1,950	0,021	-2,603	-2,200	0,006
	NBS-19G	16:33	2,052	1,950	0,019	-2,455	-2,200	0,007
	NBS-19G	20:01	2,125	1,950	0,021	-2,447	-2,200	0,012
	NBS-19G	20:38	2,289	1,950	0,021	-2,567	-2,200	0,006
		AVERAGE	2,124	1,950	0,014	-2,432	-2,200	0,009
30-03-2017	NBS-19G	0:00	1,950	1,950	0,012	-2,307	-2,200	0,009
	NBS-19G	0:37	2,024	1,950	0,016	-2,335	-2,200	0,006
	NBS-19G	4:54	1,477	1,950	0,005	-3,200	-2,200	0,009
	NBS-19G	7:58	1,999	1,950	0,003	-2,253	-2,200	0,002
	NBS-19G	11:02	2,258	1,950	0,010	-2,207	-2,200	0,012
	NBS-19G	11:39	2,270	1,950	0,006	-2,216	-2,200	0,006
		AVERAGE	1,996	1,950	0,009	-2,420	-2,200	0,007
27-04-2017	NBS-19G	0:00	1,904	1,950	0,002	-2,381	-2,200	0,011
	NBS-19G	0:37	1,954	1,950	0,007	-2,110	-2,200	0,007
	NBS-19G	1:13	1,923	1,950	0,006	-2,253	-2,200	0,006
	NBS-19G	4:13	1,927	1,950	0,003	-2,309	-2,200	0,006
	NBS-19G	7:14	1,923	1,950	0,010	-2,488	-2,200	0,009
	NBS-19G	9:40	1,907	1,950	0,007	-2,349	-2,200	0,008
		AVERAGE	1,923	1,950	0,006	-2,315	-2,200	0,008
09-05-2017	NBS-19G	0:00	2,064	1,950	0,007	-2,050	-2,200	0,003
	NBS-19G	0:36	2,034	1,950	0,003	-2,110	-2,200	0,004
	NBS-19G	1:12	2,051	1,950	0,005	-2,060	-2,200	0,010
	NBS-19G	3:36	1,908	1,950	0,003	-2,329	-2,200	0,008
	NBS-19G	6:36	1,981	1,950	0,003	-2,097	-2,200	0,010
	NBS-19G	9:37	2,014	1,950	0,009	-2,132	-2,200	0,003
	NBS-19G	12:38	2,043	1,950	0,004	-2,129	-2,200	0,009
	NBS-19G	15:39	2,052	1,950	0,008	-2,241	-2,200	0,011
	NBS-19G	18:41	2,044	1,950	0,005	-2,155	-2,200	0,008
	NBS-19G	19:17	2,080	1,950	0,005	-2,168	-2,200	0,005
		AVERAGE	2,027	1,950	0,005	-2,147	-2,200	0,007

Tabela 3 - Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes das amostras de padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

10-05-2017	NBS-19G	0:00	1,909	1,950	0,006	-2,268	-2,200	0,011
	NBS-19G	1:12	1,954	1,950	0,008	-2,194	-2,200	0,008
	NBS-19G	1:48	1,999	1,950	0,010	-2,171	-2,200	0,005
	NBS-19G	4:48	2,011	1,950	0,002	-2,204	-2,200	0,013
	NBS-19G	8:03	2,101	1,950	0,007	-2,005	-2,200	0,010
	NBS-19G	9:15	2,172	1,950	0,005	-2,019	-2,200	0,010
	NBS-19G	9:51	2,157	1,950	0,013	-2,044	-2,200	0,010
	AVERAGE		2,043	1,950	0,007	-2,129	-2,200	0,010
22-05-2017	NBS-19G	0:00	1,778	1,950	0,008	-2,419	-2,200	0,008
	NBS-19G	0:51	1,852	1,950	0,007	-2,294	-2,200	0,022
	NBS-19G	6:48	1,804	1,950	0,008	-2,390	-2,200	0,015
	AVERAGE		1,811	1,950	0,008	-2,368	-2,200	0,015
26-05-2017	NBS-19G	0:00	2,166	1,950	0,008	-2,048	-2,200	0,010
	NBS-19G	0:51	2,320	1,950	0,007	-1,889	-2,197	0,030
	NBS-19G	5:07	2,334	1,950	0,003	-1,920	-2,200	0,008
	NBS-19G	5:58	2,309	1,950	0,008	-1,836	-2,200	0,020
	AVERAGE		2,282	1,950	0,007	-1,923	-2,199	0,017
29-05-2017	NBS-19G	0:00	2,129	1,950	0,007	-2,177	-2,200	0,010
	NBS-19G	0:52	2,106	1,950	0,005	-2,219	-2,200	0,030
	NBS-19G	6:52	2,406	1,950	0,008	-2,130	-2,200	0,017
	NBS-19G	12:52	2,870	1,950	0,014	-2,114	-2,200	0,010
	NBS-19G	13:44	2,911	1,950	0,009	-1,912	-2,200	0,005
	AVERAGE		2,484	1,950	0,009	-2,110	-2,200	0,014
30-05-2017	NBS-19G	0:00	2,297	1,950	0,004	-2,220	-2,200	0,022
	NBS-19G	0:52	2,372	1,950	0,006	-1,945	-2,200	0,007
	NBS-19G	6:52	2,527	1,950	0,014	-1,941	-2,200	0,022
	NBS-19G	12:52	2,585	1,950	0,009	-1,834	-2,200	0,010
	AVERAGE		2,445	1,950	0,008	-1,985	-2,200	0,015
29-06-2017	NBS-19G	0:00	1,803	1,950	0,007	-2,469	-2,200	0,008
	NBS-19G	3:07	1,762	1,950	0,004	-2,557	-2,200	0,003
	NBS-19G	7:29	1,804	1,950	0,007	-2,473	-2,200	0,012
	NBS-19G	8:06	1,788	1,950	0,005	-2,478	-2,200	0,008
	AVERAGE		1,789	1,950	0,006	-2,494	-2,200	0,008
30-06-2017	NBS-19G	0:00	1,955	1,950	0,007	-2,326	-2,200	0,005
	NBS-19G	0:38	1,979	1,950	0,007	-2,198	-2,200	0,008
	NBS-19G	4:23	1,892	1,950	0,009	-2,439	-2,200	0,003
	NBS-19G	7:29	1,872	1,950	0,006	-2,415	-2,200	0,011
	NBS-19G	8:06	1,937	1,950	0,011	-2,294	-2,200	0,006
	AVERAGE		1,927	1,950	0,008	-2,334	-2,200	0,007

Tabela 4 - Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes das amostras de padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

03/07/2017	NBS-19G	0:00	2.056	1.950	0.004	-2.020	-2.200	0.011
	NBS-19G	0:53	2.055	1.950	0.007	-2.071	-2.200	0.009
	NBS-19G	1:45	2.018	1.950	0.013	-2.156	-2.200	0.024
	NBS-19G	6:08	2.010	1.950	0.008	-2.128	-2.200	0.006
	NBS-19G	11:26	2.030	1.950	0.006	-2.251	-2.200	0.010
	AVERAGE		2.034	1.950	0.008	-2.125	-2.200	0.012
06/06/2017	NBS-19G	0:00	1.847	1.950	0.004	-2.477	-2.200	0.011
	NBS-19G	0:52	1.903	1.950	0.007	-2.337	-2.200	0.009
	NBS-19G	8:40	1.821	1.950	0.007	-2.472	-2.200	0.009
	AVERAGE		1.857	1.950	0.006	-2.429	-2.200	0.010

Análises isotópicas de calcite de amostra do depósito de Cala (CCAL)

Tabela 2 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes das amostras de calcite de amostra do depósito de Cala, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

01-12-2016	Sample	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
	CCAL	2:07	-10,730	-10,707	0,013	-18,259	-18,349	0,012
	CCAL	2:44	-10,759	-10,731	0,008	-18,335	-18,408	0,019
	CCAL	3:22	-10,736	-10,703	0,006	-18,277	-18,333	0,010
	AVERAGE		-10,742	-10,714	0,015	-18,290	-18,363	0,040
02-12-2016	CCAL	1:14	-10,680	-10,657	0,006	-18,061	-18,067	0,011
	CCAL	1:51	-10,679	-10,656	0,007	-18,255	-18,253	0,008
	CCAL	2:28	-10,700	-10,676	0,011	-18,220	-18,211	0,006
	CCAL	8:35	-10,789	-10,751	0,005	-18,385	-18,311	0,013
	CCAL	9:12	-10,787	-10,735	0,008	-18,350	-18,268	0,017
	CCAL	9:49	-10,774	-10,708	0,003	-18,418	-18,328	0,008
	AVERAGE		-10,735	-10,697	0,041	-18,282	-18,240	0,095
05-12-2016	CCAL	1:15	-10,683	-10,736	0,003	-18,286	-18,286	0,013
	CCAL	7:23	-10,739	-10,743	0,004	-18,357	-18,273	0,004
	CCAL	12:57	-10,712	-10,715	0,005	-18,251	-18,229	0,012
	AVERAGE		-10,711	-10,731	0,015	-18,298	-18,263	0,030
14-12-2016	CCAL	7:22	-10,748	-10,768	0,005	-18,336	-18,206	0,008
	CCAL	7:58	-10,747	-10,756	0,005	-18,349	-18,231	0,005
	AVERAGE		-10,748	-10,762	0,009	-18,343	-18,218	0,018
23-02-2017	CCAL	3:38	-10,462	-10,550	0,009	-18,284	-18,310	0,013
	CCAL	6:03	-10,500	-10,633	0,012	-18,280	-18,309	0,006
	CCAL	7:16	-10,526	-10,678	0,004	-18,210	-18,231	0,013
	AVERAGE		-10,496	-10,621	0,065	-18,258	-18,283	0,045

Tabela 2 –Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes das amostras de calcite de amostra do depósito de Cala, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

02-03-2017	CCAL	6:42	-10,706	-10,775	0,003	-18,350	-18,046	0,010
	CCAL	13:28	-9,970	-11,667	0,026	-18,419	-18,111	0,014
	CCAL	19:01	-10,485	-10,639	0,024	-19,615	-19,366	0,004
		AVERAGE	-10,387	-11,027	0,558	-18,795	-18,508	0,744
30-03-2017	CCAL	6:45	-10,689	-10,426	0,004	-18,346	-17,727	0,010
09-05-2017	CCAL	7:36	-10,653	-10,626	0,004	-18,123	-18,040	0,008
	CCAL	14:36	-10,723	-10,774	0,004	-18,233	-18,315	0,011
	CCAL	22:36	-10,623	-10,718	0,005	-18,232	-18,281	0,003
	CCAL	3:36	-10,627	-10,727	0,006	-18,194	-18,170	0,009
		AVERAGE	-10,663	-10,654	0,138	-18,226	-18,107	0,238
10-05-2017	CCAL	2:24	-10,647	-10,698	0,003	-18,095	-18,117	0,009
	CCAL	8:39	-10,489	-10,675	0,008	-18,081	-18,269	0,008
		AVERAGE	-10,568	-10,687	0,016	-18,088	-18,193	0,107

Análises isotópicas de calcite de amostra do depósito de Neves Corvo (CNC)

Tabela 3 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostra do depósito de Neves Corvo, valores corrigidos com padrão secundário internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

01-12-2016	Sample	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
	CNC	6:32	-0,370	-0,312	0,006	-30,116	-30,085	0,009
	CNC	7:10	-0,389	-0,326	0,007	-30,106	-30,058	0,008
	CNC	7:49	-0,385	-0,317	0,005	-30,115	-30,049	0,014
		AVERAGE	-0,381	-0,318	0,007	-30,112	-30,064	0,019
02-12-2016	CNC	5:31	-0,420	-0,393	0,005	-30,202	-30,156	0,016
	CNC	6:08	-0,372	-0,344	0,005	-30,184	-30,131	0,009
	CNC	6:45	-0,376	-0,348	0,010	-30,197	-30,136	0,015
	CNC	12:54	-0,422	-0,309	0,004	-30,109	-29,985	0,005
	CNC	13:31	-0,431	-0,326	0,006	-30,078	-29,951	0,014
	CNC	14:08	-0,424	-0,328	0,005	-30,219	-30,090	0,004
		AVERAGE	-0,408	-0,341	0,029	-30,165	-30,075	0,086
05-12-2016	CNC	2:28	-0,307	-0,342	0,005	-30,058	-30,031	0,011
	CNC	4:45	-0,323	-0,329	0,007	-30,147	-30,076	0,007
	CNC	10:28	-0,357	-0,354	0,006	-30,110	-30,049	0,013
		AVERAGE	-0,329	-0,341	0,012	-30,105	-30,052	0,023
14-12-2016	CNC	10:24	-0,297	-0,281	0,005	-30,111	-30,040	0,005
	CNC	11:39	-1,240	-1,243	0,007	-32,000	-31,951	0,013
		AVERAGE	-0,769	-0,762	0,680	-31,056	-30,995	1,351

Tabela 3 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostra do depósito de Neves Corvo, valores corrigidos com padrão secundário internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

23-02-2017	CNC	3:02	0,249	0,176	0,006	-29,921	-29,933	0,010
	CNC	5:27	-0,178	-0,301	0,004	-30,085	-30,117	0,008
	CNC	6:40	-0,207	-0,350	0,011	-30,035	-30,060	0,007
		AVERAGE	-0,045	-0,158	0,291	-30,014	-30,037	0,094
02-03-2017	CNC	6:05	-0,287	-0,328	0,007	-30,440	-30,174	0,005
	CNC	11:37	0,197	-0,106	0,018	-30,240	-29,953	0,004
	CNC	18:24	0,112	-0,029	0,028	-30,380	-30,129	0,006
		AVERAGE	0,007	-0,154	0,155	-30,353	-30,086	0,117
30-03-2017	CNC	6:08	-0,199	0,169	0,004	-30,129	-29,319	0,009
09-05-2017	CNC	8:36	-0,314	-0,301	0,006	-30,039	-30,003	0,006
	CNC	15:36	-0,343	-0,400	0,004	-29,991	-30,066	0,004
	CNC	23:36	-0,317	-0,414	0,005	-30,114	-30,140	0,015
	CNC	4:36	-0,275	-0,374	0,007	-30,030	-30,023	0,012
		AVERAGE	-0,290	-0,264	0,246	-30,061	-29,910	0,335
10-05-2017	CNC	2:24	-0,267	-0,321	0,004	-30,030	-30,046	0,005
	CNC	8:39	-0,118	-0,340	0,004	-29,855	-30,036	0,014
		AVERAGE	-0,193	-0,330	0,014	-29,943	-30,041	0,007

Análises isotópicas de calcite de amostra da mina de Miguel Vacas (MV)

Tabela 4 – Tabela de dados com runs efetuado e dados resultantes da calcite de amostra do depósito de Miguel Vacas, valores corrigidos com padrão secundário internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

27-04-2017	Sample	Total Time	δ13C	δ13Ccor	IntStd	δ18O	δ18Ocor	IntStd
	CMV6-3 (2G)	9:03	-7,622	-7,583	0,004	-7,423	-7,239	0,019
	CMV6-3 (2G)	9:39	-7,399	-7,356	0,007	-7,365	-7,215	0,002
		AVERAGE	-7,511	-7,470	0,160	-7,394	-7,227	0,017
30-06-2017	CMV6-3 (1G)	1:53	0.847	0.847	0.008	-14.043	-13.965	0.005
	CMV6-3 (1G)	2:30	0.838	0.852	0.009	-14.024	-13.906	0.014
		AVERAGE	0.843	0.850	0.004	-14.034	-13.935	0.041

Análises isotópicas de calcite de amostras do complexo carbonatítico do Bailundo (B)

Tabela 5 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostras do complexo carbonatítico do Bailundo, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

	Sample	Total Time	δ13C	δ13Ccor	IntStd	δ18O	δ18Ocor	IntStd
09-05-17	CBailundo-12	12:36	-4,215	-4,253	0,004	-18,474	-18,570	0,006
	CBailundo-12	13:36	-4,172	-4,216	0,006	-18,462	-18,551	0,006
		AVERAGE	-4,194	-4,234	0,026	-18,468	-18,561	0,013
09-05-17	CBailundo-1A	19:36	-4,986	-5,067	0,004	-22,171	-22,241	0,008
	CBailundo-1A	20:36	-4,978	-5,065	0,004	-22,164	-22,234	0,007

Tabela 5 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostras do complexo carbonatítico do Bailundo, valores corrigidos com padrão secundário internacional (NBS19), valores apresentados em VPDB.

		AVERAGE	-4,982	-5,066	0,002	-22,168	-22,238	0,005
09-05-17	CBailundo-0	17:36	-5,114	-5,184	0,005	-22,986	-23,055	0,013
	CBailundo-0	18:36	-5,113	-5,189	0,003	-22,972	-23,041	0,009
		AVERAGE	-5,114	-5,186	0,003	-22,979	-23,048	0,009
09-05-17	CBailundo-14	9:36	-5,039	-5,041	0,005	-22,554	-22,564	0,008
	CBailundo-14	10:36	-5,049	-5,065	0,004	-22,587	-22,644	0,010
		AVERAGE	-5,044	-5,053	0,017	-22,571	-22,604	0,056
29-06-2017	CBailundo-18	6:14	-5,374	-5,216	0,007	-23,048	-22,751	0,011
	CBailundo-18	6:51	-5,306	-5,154	0,006	-23,037	-22,752	0,006
		AVERAGE	-5,340	-5,185	0,044	-23,043	-22,751	0,004
6/6/2017	CBailundo-6	2:35	-5,233	-5,168	0,014	-22,578	-22,411	0,019
	CBailundo-6	3:27	-5,292	-5,218	0,009	-22,753	-22,571	0,009
		AVERAGE	-5,263	-5,193	0,035	-22,666	-22,491	0,113

Análises isotópicas de calcites de amostras de Valverde (VEL)

Tabela 6 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostras de Valverde, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS19), valores apresentados em VPDB.

	Sample	Total Time	δ13C	δ13Ccor	IntStd	δ18O	δ18Ocor	IntStd
09-05-2017	CValverde-19	0:12	0,105	0,007	0,001	-5,566	-5,570	0,006
	CValverde-19	1:36	0,148	0,048	0,005	-5,533	-5,514	0,007
		AVERAGE	0,127	0,027	0,029	-5,550	-5,542	0,039
09-05-2017	CValverde-20	5:36	1,851	1,754	0,004	-5,241	-5,251	0,009
	CValverde-20	6:36	1,894	1,798	0,010	-5,186	-5,214	0,003
		AVERAGE	1,873	1,776	0,032	-5,214	-5,233	0,027
10-05-2017	CValverde-22	3:36	0,809	0,753	0,006	-3,885	-3,894	0,003
	CValverde-22	4:12	0,698	0,639	0,005	-4,022	-4,025	0,012
		AVERAGE	0,754	0,696	0,080	-3,954	-3,959	0,092
29-06-2017	CValverde-25	0:38	-0,348	-0,193	0,005	-8,873	-8,586	0,005
	CValverde-25	1:15	-0,396	-0,233	0,009	-8,964	-8,660	0,014
		AVERAGE	-0,372	-0,213	0,028	-8,919	-8,623	0,052
29-06-2017	CValverde-21	1:52	2,728	2,900	0,004	-9,365	-9,043	0,009
	CValverde-21	2:29	2,778	2,958	0,007	-9,329	-8,990	0,008
		AVERAGE	2,753	2,929	0,041	-9,347	-9,017	0,038
30-06-2017	CValverde-29	3:08	3,205	3,234	0,008	-6,779	-6,620	0,009
	CValverde-29	3:45	3,211	3,254	0,015	-6,783	-6,585	0,008
		AVERAGE	3,208	3,244	0,014	-6,781	-6,603	0,025
30-06-2017	CValverde-26	5:00	1,784	1,846	0,007	-7,745	-7,511	0,008
	CValverde-26	5:37	1,810	1,876	0,005	-7,730	-7,501	0,008

Tabela 6 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostras de Valverde, valores corrigidos com padrão secundário internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

		AVERAGE	1.797	1.861	0.021	-7.738	-7.506	0.007
6/7/2017	CValverde-27	6:04	2.523	2.625	0.008	-4.504	-4.277	0.006
	CValverde-27	6:56	2.566	2.677	0.009	-4.465	-4.223	0.008
		AVERAGE	2.545	2.651	0.037	-4.485	-4.250	0.038

Análises isotópicas de calcite de amostras de pedraira do Maciço Calcário Estremenho

Tabela 7 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de calcites de amostras de pedraira do Maciço Calcário Estremenho, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

	Sample	Total Time	δ13C	δ13Ccor	IntStd	δ18O	δ18Ocor	IntStd
10-05-2017	CPedreira-47	5:24	2,010	1,932	0,005	-4,986	-5,019	0,006
	CPedreira-47	6:00	2,050	1,956	0,008	-4,932	-5,001	0,012
		AVERAGE	2,030	1,944	0,017	-4,959	-5,010	0,012
10-05-2017	CPedreira-15	6:36	2,057	1,946	0,005	-4,777	-4,883	0,007
	CPedreira-15	7:27	2,007	1,873	0,005	-4,793	-4,951	0,003
		AVERAGE	2,032	1,909	0,052	-4,785	-4,917	0,048

Análises isotópicas de amostra de dolomite de Marrocos (DOLM)

Tabela 8 – Tabela de dados, com runs efetuados e dados resultantes de dolomite de amostra proveniente de Marrocos, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

	Sample	Total Time	δ13C	δ13Ccorr	IntStD	δ18O	δ18Ocorr	IntStD
29-05-2017	DMAR	5:09	2,486	2,116	0,011	-1,436	-1,480	0,008
	DMAR	11:09	2,997	2,210	0,006	-1,361	-1,442	0,005
		AVERAGE	2,742	2,163	0,066	-1,399	-1,461	0,027
30-05-2017	DMAR	5:09	2,709	2,176	0,007	-1,180	-1,438	0,011
	DMAR	11:09	2,682	2,064	0,011	-1,290	-1,625	0,009
		AVERAGE	2,696	2,120	0,080	-1,235	-1,532	0,133

Análises isotópicas de amostra de dolomite do depósito de Neves Corvo (DNC)

Tabela 9 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de dolomite de amostra da mina de Neves Corvo, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

	Sample	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
22-05-2017	DNC	5:57	-2,748	-2,609	0,008	-3,141	-2,965	0,016
29-05-2017	DNC	6:01	-5,581	-5,995	0,010	-3,274	-3,331	0,020
	DNC	12:00	-5,299	-6,152	0,004	-3,064	-3,148	0,009
	AVERAGE		-5,440	-6,073	0,111	-3,169	-3,240	0,130
30-05-2017	DNC	6:01	-5,166	-5,721	0,022	-2,761	-3,019	0,027
	DNC	12:00	-4,876	-5,503	0,023	-2,464	-2,815	0,019
	AVERAGE		-5,021	-5,612	0,154	-2,613	-2,917	0,145

Análises isotópicas de dolomite de amostras da mina de Miguel Vacas (MV)

Tabela 10 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de dolomites de amostras da mina de Miguel Vacas, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

	Sample	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{corr}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$	IntStD
26-05-2017	DMV14-7	1:42	2,952	2,579	0,006	-4,351	-4,656	0,014
	DMV14-7	2:33	2,855	2,479	0,003	-4,353	-4,652	0,010
	AVERAGE		2,904	2,529	0,071	-4,352	-4,654	0,003
26-05-2017	DMV16-4	3:24	3,898	3,520	0,005	-4,659	-4,951	0,010
	DMV16-4	4:15	3,858	3,477	0,006	-4,705	-4,991	0,011
	AVERAGE		3,293	2,917	0,030	-4,484	-4,781	0,028
29-05-2017	DMV10-13	1:43	-0,172	-0,371	0,006	-0,404	-0,398	0,014
	DMV10-13	2:35	0,005	-0,237	0,005	-0,392	-0,398	0,010
	AVERAGE		-0,084	-0,304	0,001	-0,398	-0,398	0,001
29-05-2017	DMV12-2	3:26	-1,312	-1,596	0,010	-3,687	-3,706	0,010
	DMV12-2	4:17	-1,162	-1,489	0,010	-3,596	-3,628	0,011
	AVERAGE		-1,237	-1,543	0,076	-3,642	-3,667	0,055
29-05-2017	DMV9-17	7:43	1,138	0,616	0,005	-5,516	-5,588	0,003
	DMV9-17	8:34	1,078	0,491	0,012	-5,546	-5,621	0,018
	AVERAGE		1,108	0,553	0,089	-5,531	-5,604	0,023
30-05-2017	DMV20-3	1:43	-3,057	-3,501	0,006	-5,728	-5,984	0,011
	DMV20-3	2:35	-3,126	-3,592	0,011	-5,793	-6,049	0,018
	AVERAGE		-3,092	-3,547	0,065	-5,761	-6,016	0,046
30-05-2017	DMV20-11	3:26	-1,933	-2,421	0,010	-5,601	-5,858	0,005
	DMV20-11	4:17	-1,862	-2,372	0,014	-5,510	-5,767	0,010
	AVERAGE		-1,898	-2,397	0,035	-5,556	-5,812	0,064
03-07-2017	DMV10-8	7:54	-0,970	-1,037	0,011	-4,921	-4,952	0,009
	DMV10-8	8:47	-0,990	-1,060	0,007	-4,916	-4,926	0,009

Tabela 10 – Tabela de dados com runs efetuados e dados resultantes de dolomites de amostras da mina de Miguel Vacas, valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

		AVERAGE	-0.980	-1.048	0.017	-4.919	-4.939	0.018
03-07-2017	DMV10-9	9:40	1.786	1.713	0.005	-4.969	-4.959	0.006
	DMV10-9	10:33	1.802	1.725	0.005	-4.983	-4.952	0.006
		AVERAGE	1.794	1.719	0.009	-4.976	-4.956	0.005
06-06-2017	DMV10-3	4:19	-0.598	-0.515	0.007	-1.107	-0.910	0.003
	DMV10-3	5:12	-0.592	-0.499	0.003	-1.006	-0.794	0.005
		AVERAGE	-0.595	-0.507	0.011	-1.057	-0.852	0.082

Análises isotópicas de dolomite de amostras da mina da Panasqueira (PN)

Tabela 11 – Tabela de dados, com runs efetuados e dados resultantes de dolomite de amostras da mina da Panasqueira. Valores corrigidos com padrão internacional secundário (NBS-19), valores apresentados em VPDB.

	SAMPLE	Total Time	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}$	IntStD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cor}}$	IntStD
22-05-2017	DPN-2	3:24	-3,772	-3,653	0,005	-1,879	-1,744	0,017
	DPN-2	4:15	-3,810	-3,685	0,006	-2,022	-1,873	0,008
		AVERAGE	-3,791	-3,669	0,022	-1,951	-1,808	0,091
03-07-2017	DPN-1	4:22	-7,291	-7,354	0,007	0,922	0,861	0,003
	DPN-1	5:15	-7,332	-7,394	0,003	0,864	0,798	0,005
		AVERAGE	-7,312	-7,374	0.028	0,893	0,829	0.045

Correções aplicadas às análises de padrão internacional secundário NBS-19

Figura 1 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 1 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

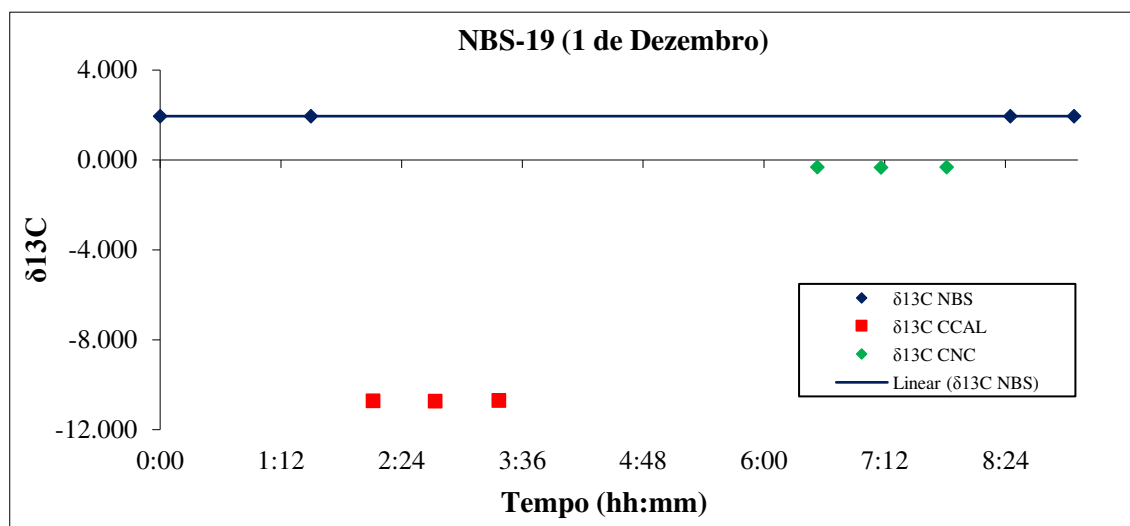


Figura 2 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 1 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

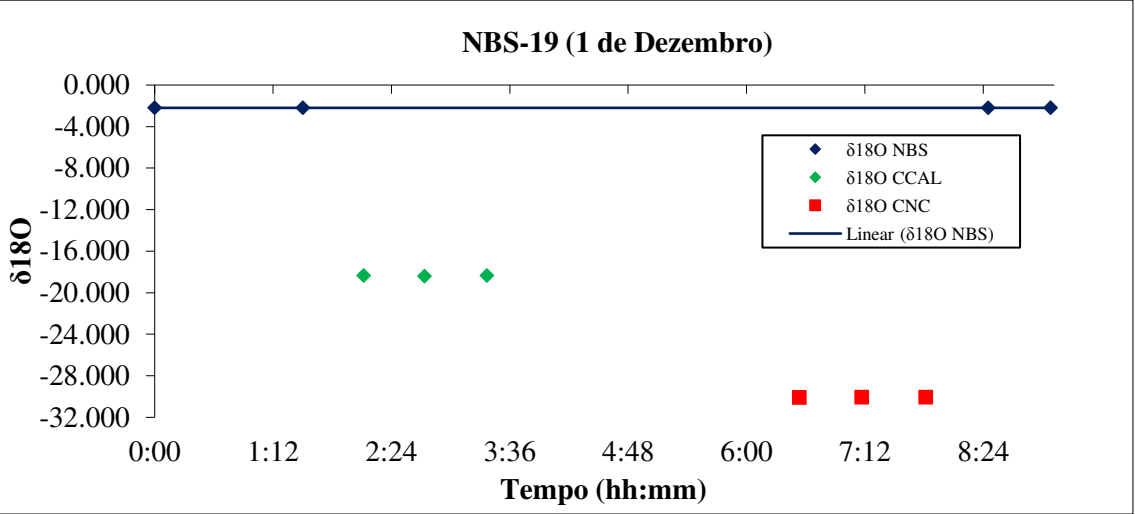


Figura 3 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 2 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

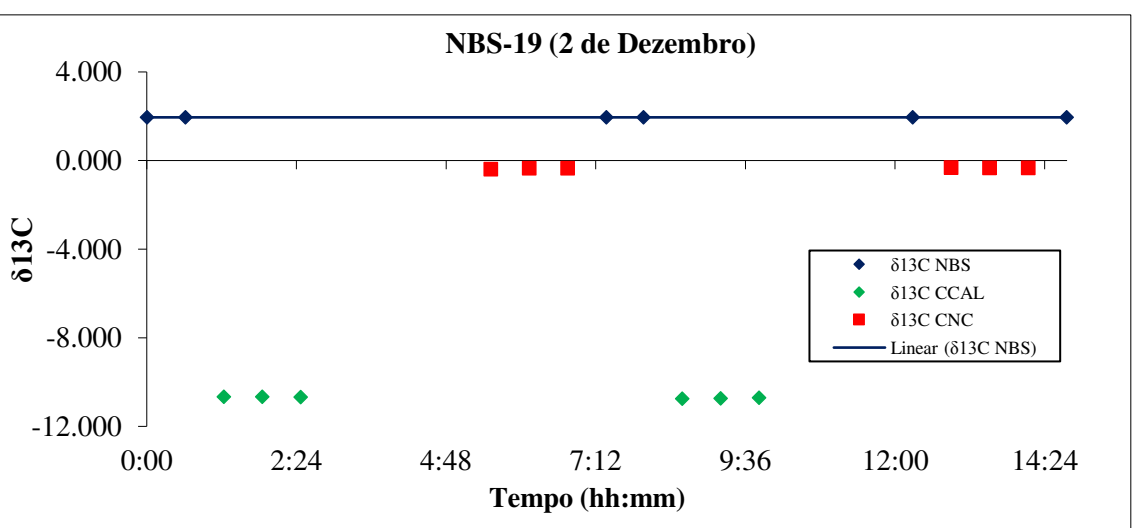


Figura 4 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 2 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

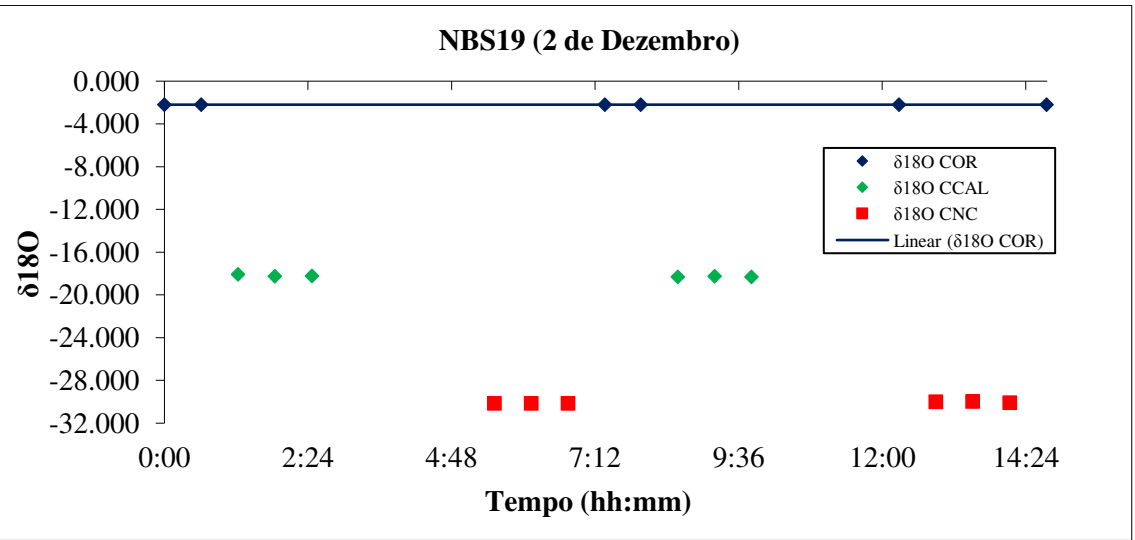


Figura 5 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 5 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

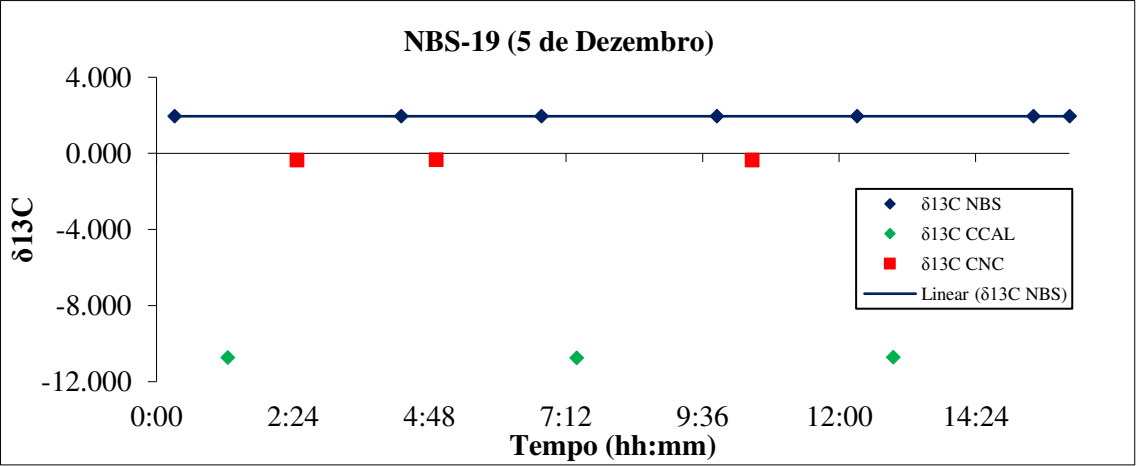


Figura 6 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 5 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS19, valores apresentados em VPDB.

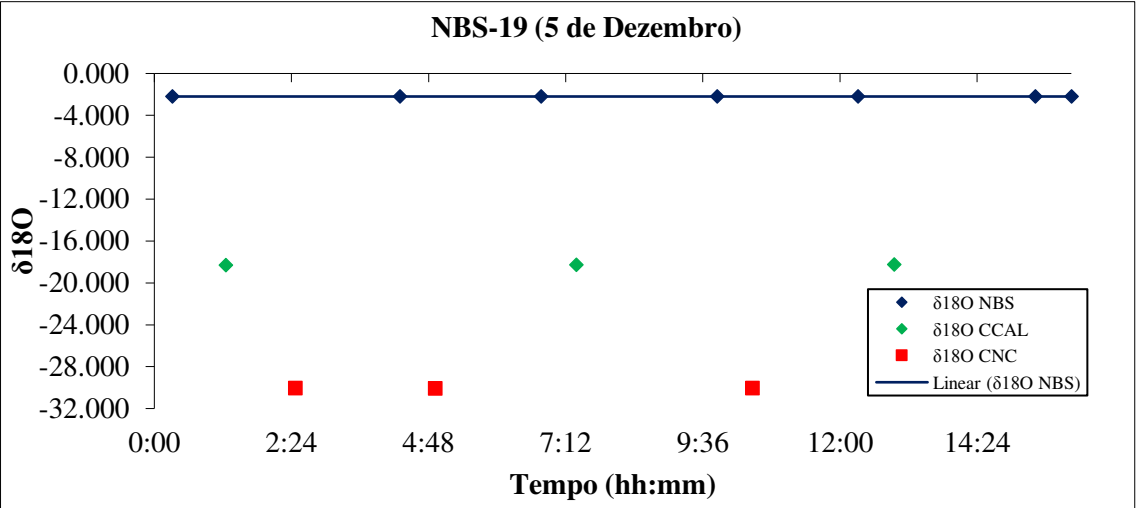


Figura 7 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 14 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS19, valores apresentados em VPDB.

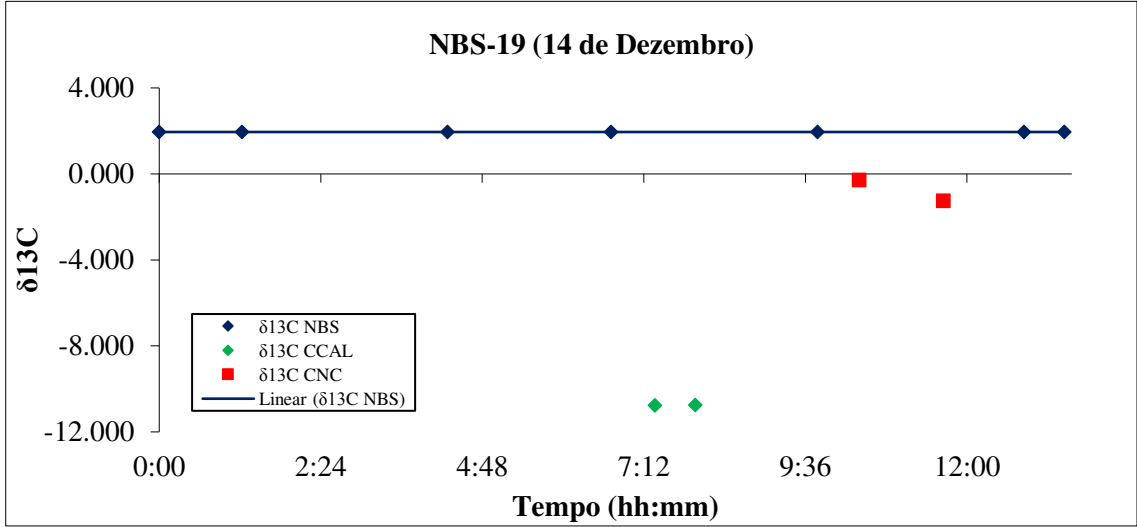


Figura 8 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 14 de dezembro, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

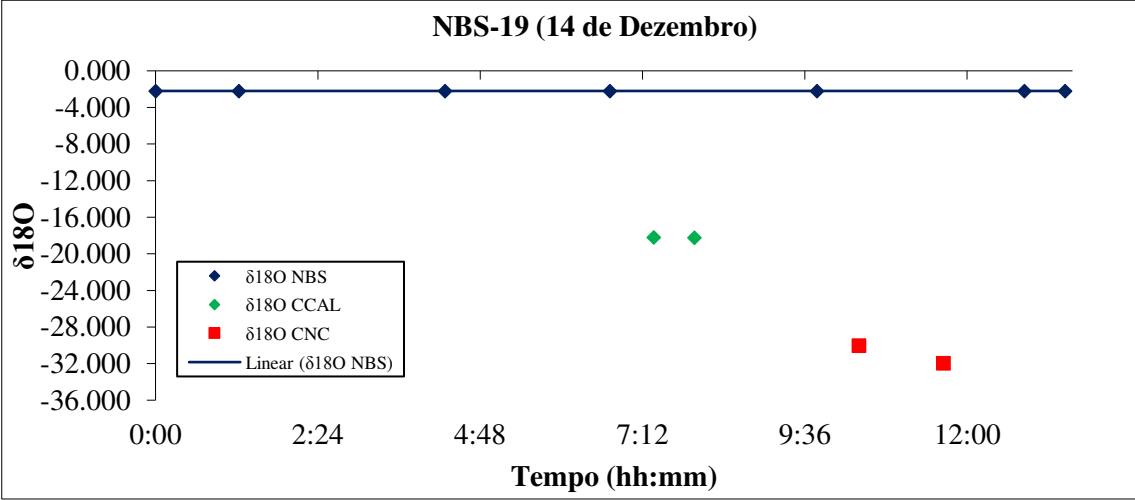


Figura 9 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 23 de fevereiro, amostras de padrão internacional secundário NBS19, valores apresentados em VPDB.

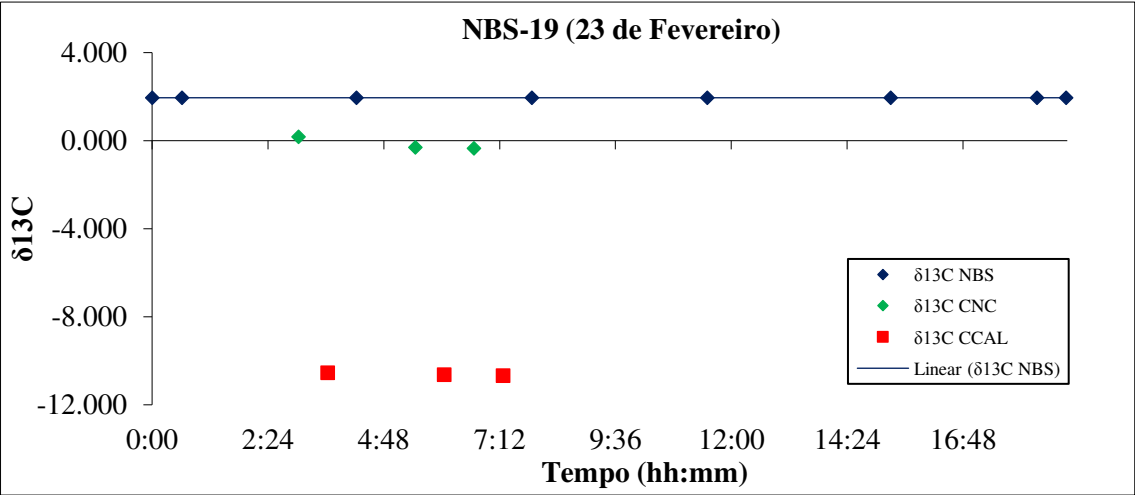


Figura 10 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 23 de fevereiro, amostras de padrão internacional secundário NBS19, valores apresentados em VPDB.

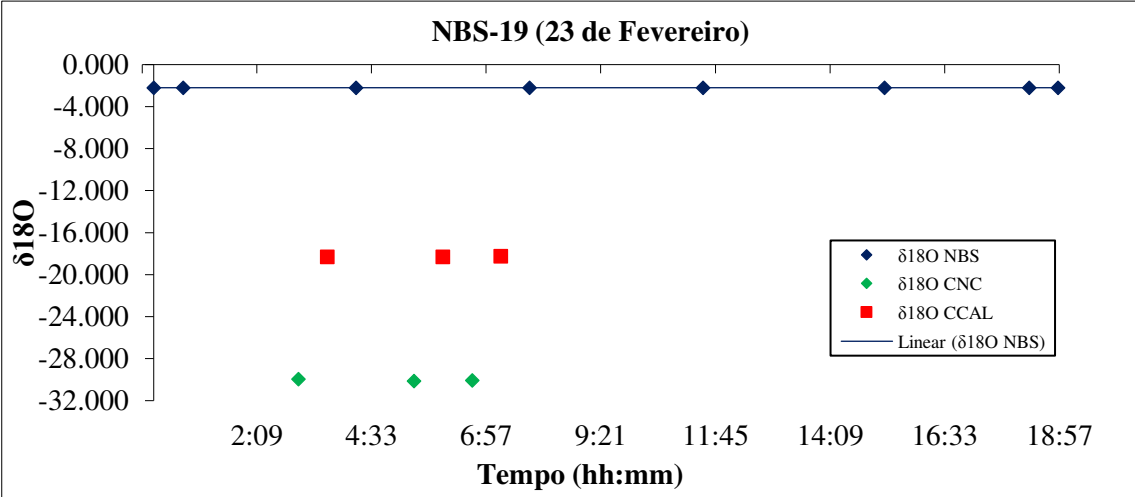


Figura 11 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 2 de março, amostras de padrão internacional secundário NBS19, valores apresentados em VPDB.

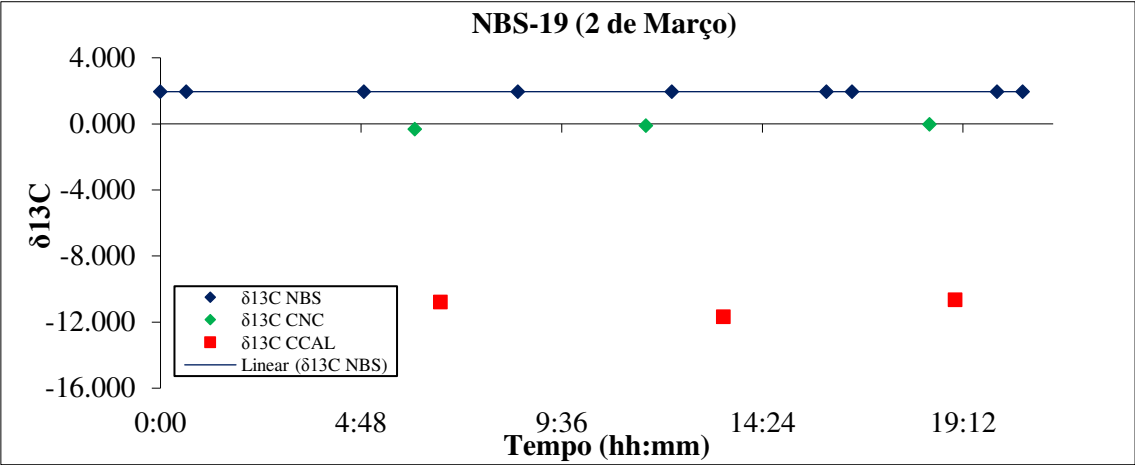


Figura 12 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 2 de março, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

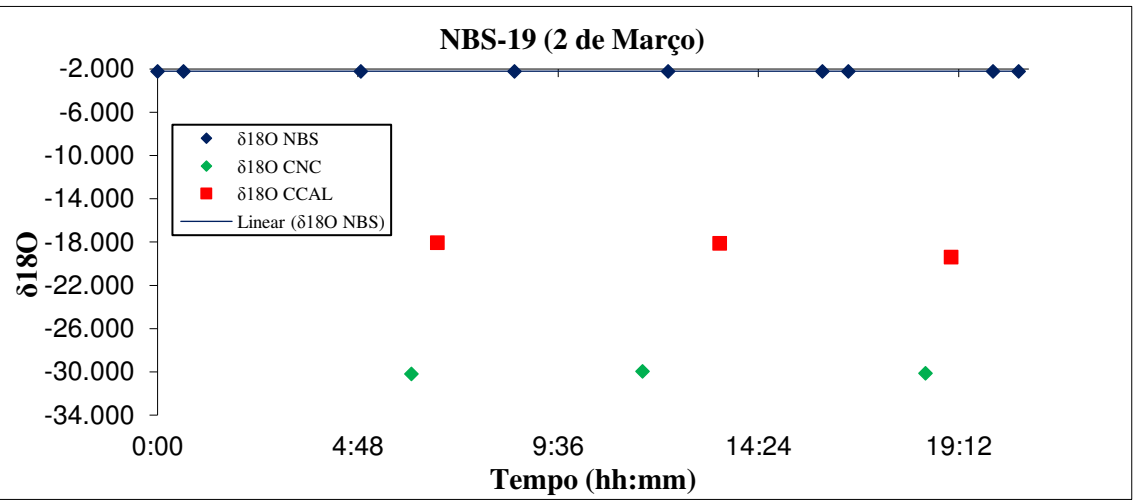


Figura 13 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 30 de março, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

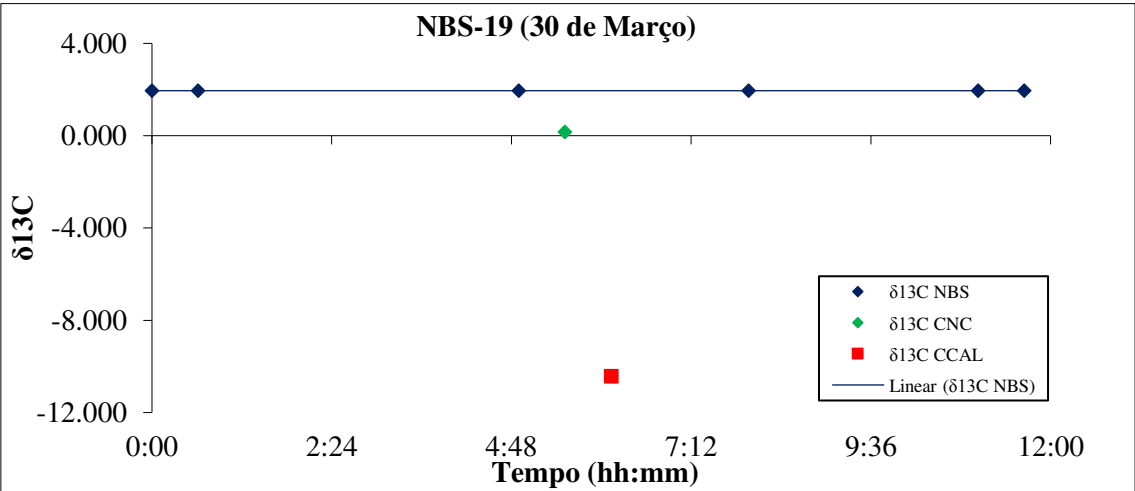


Figura 14 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 30 de março, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

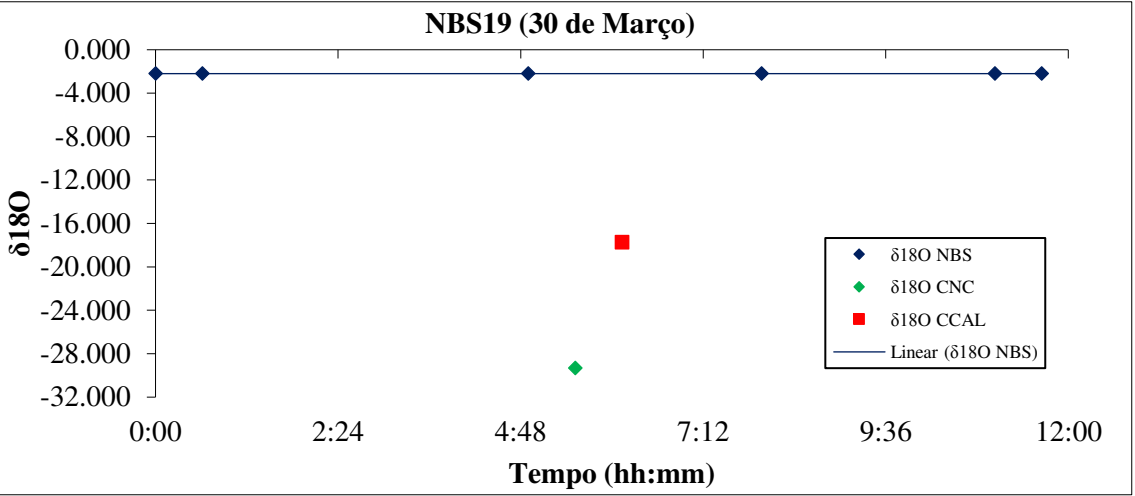


Figura 15 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 27 de abril, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

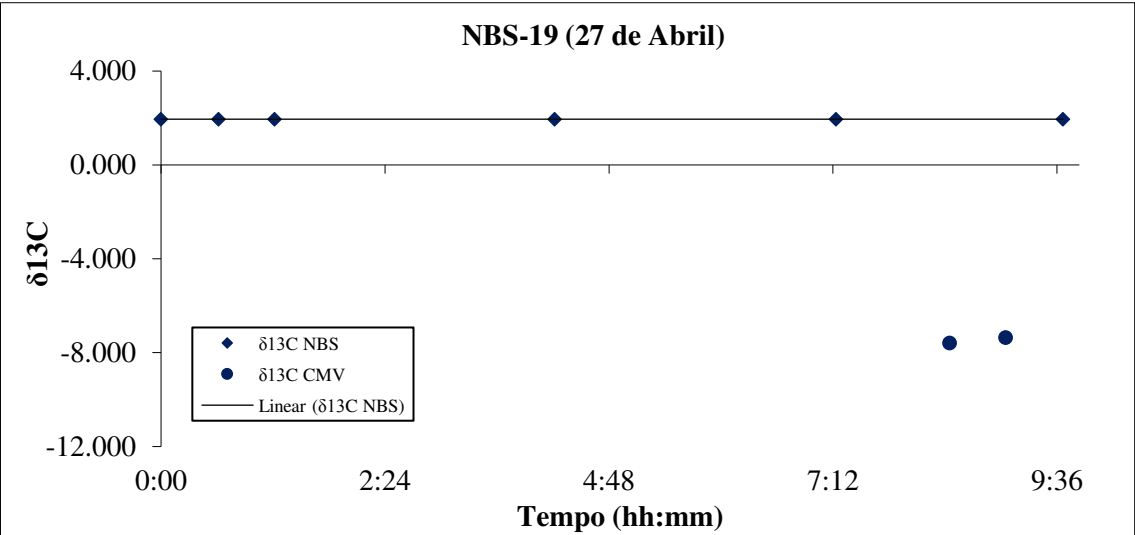


Figura 16 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 27 de abril, amostras de padrão internacional secundário NBS19, valores apresentados em VPDB.

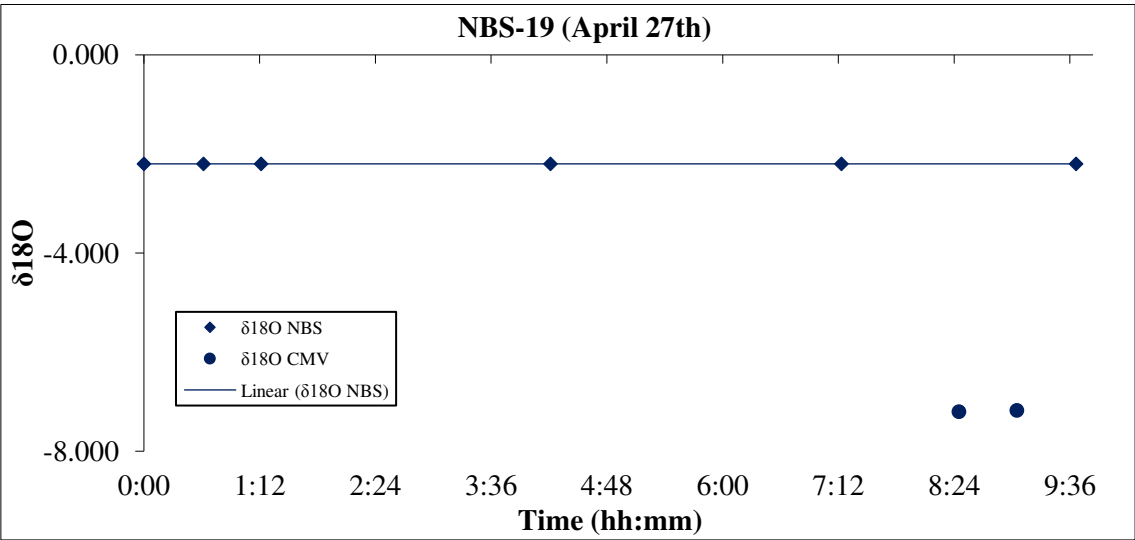


Figura 17 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 9 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

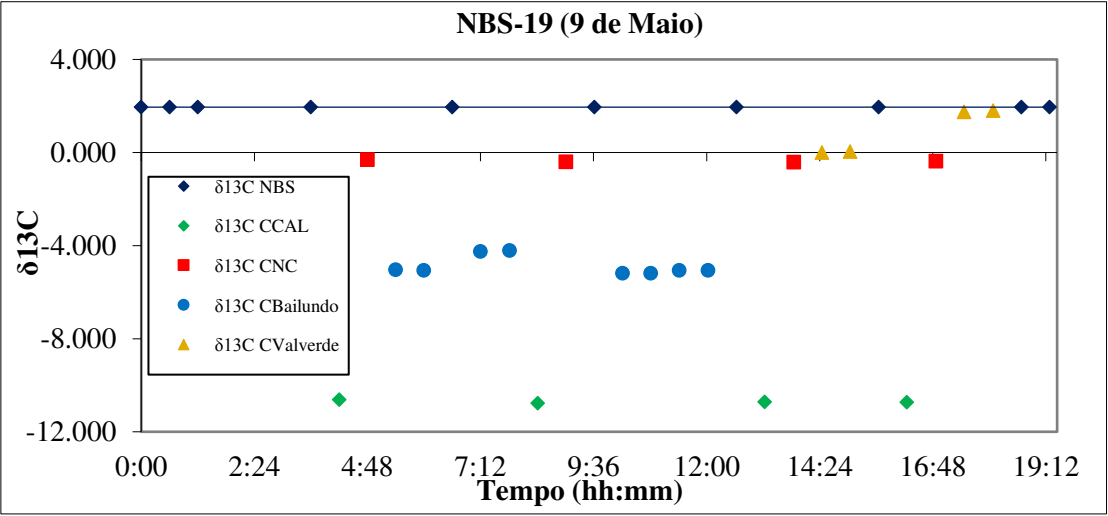


Figura 18 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 9 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

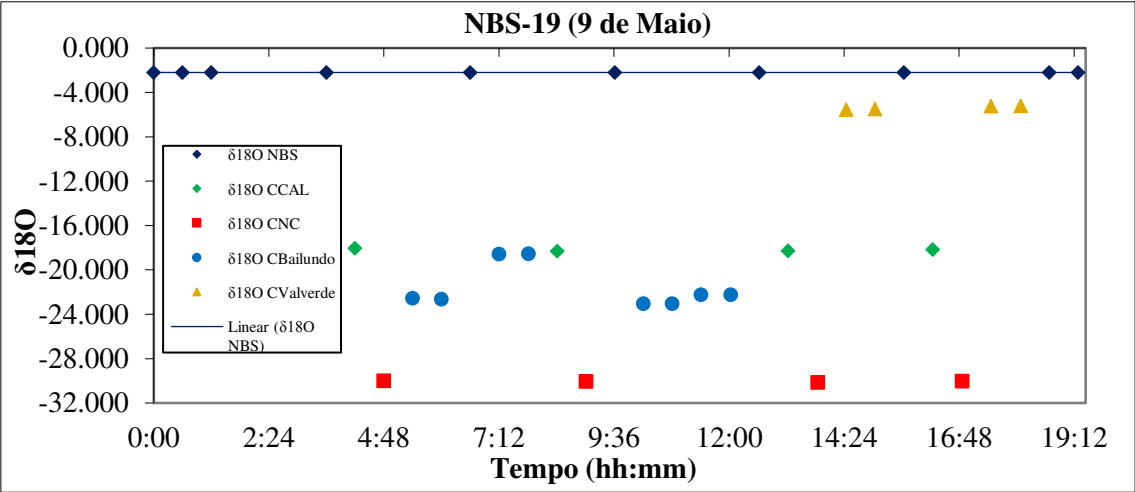


Figura 19 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 10 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

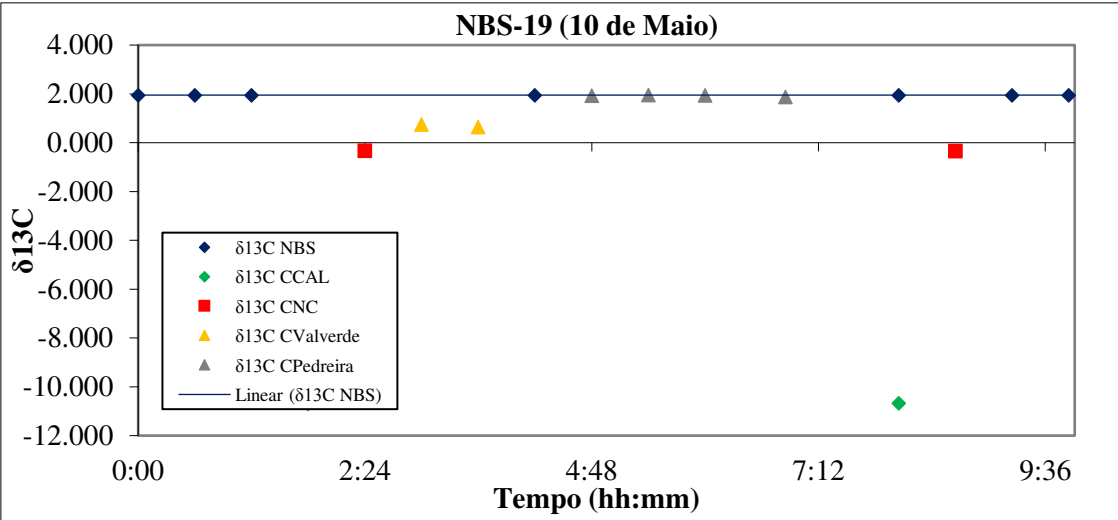


Figura 20 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 10 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

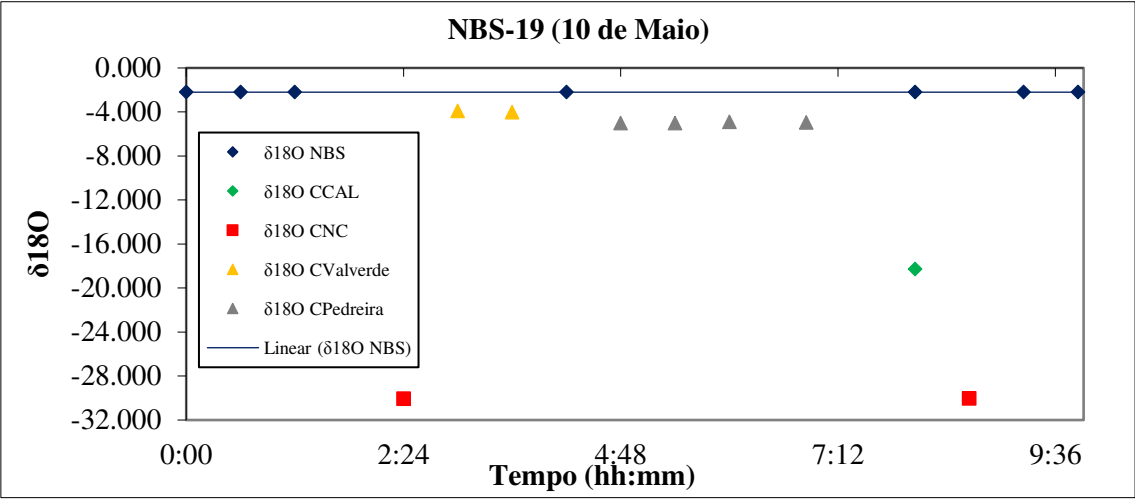


Figura 21 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 22 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

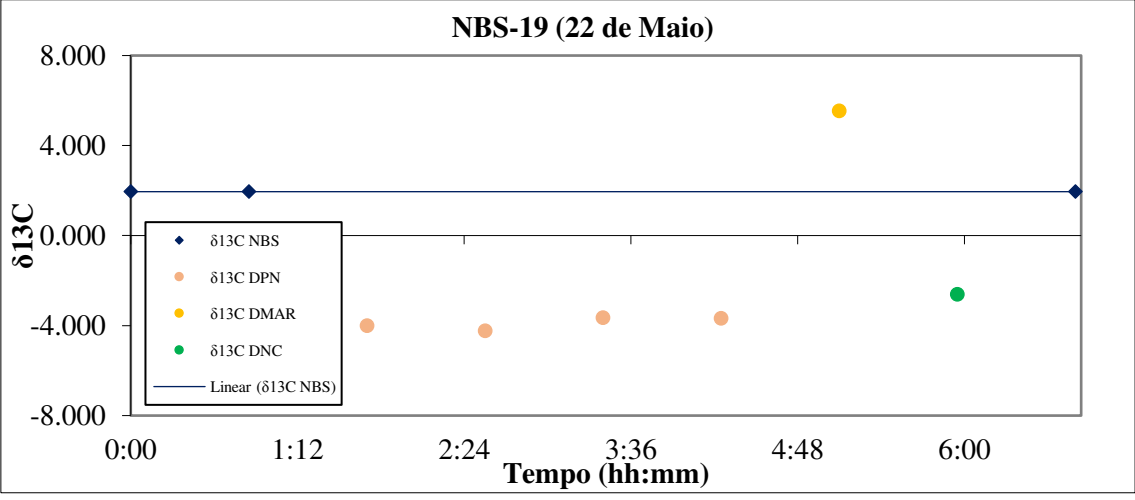


Figura 22 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 22 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

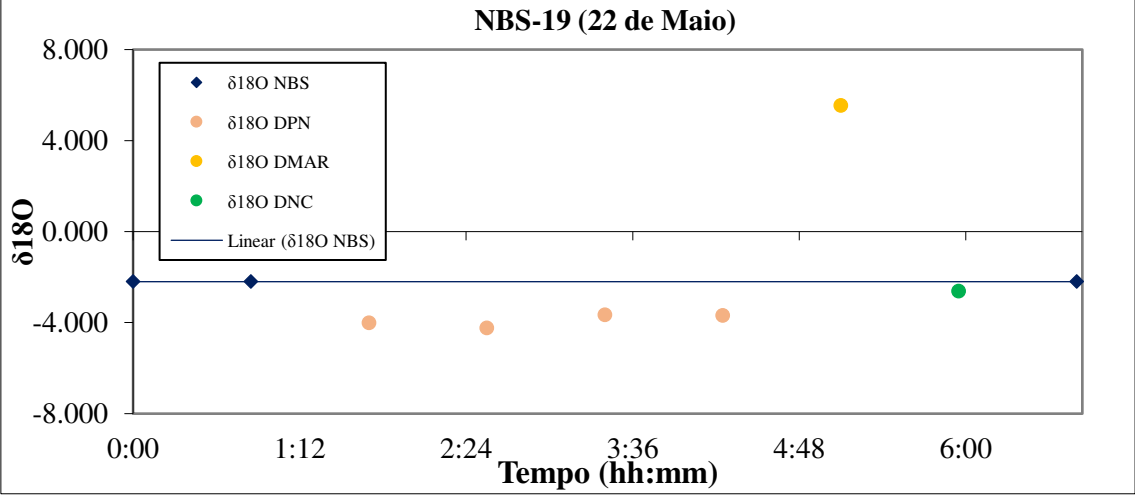


Figura 23 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 26 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

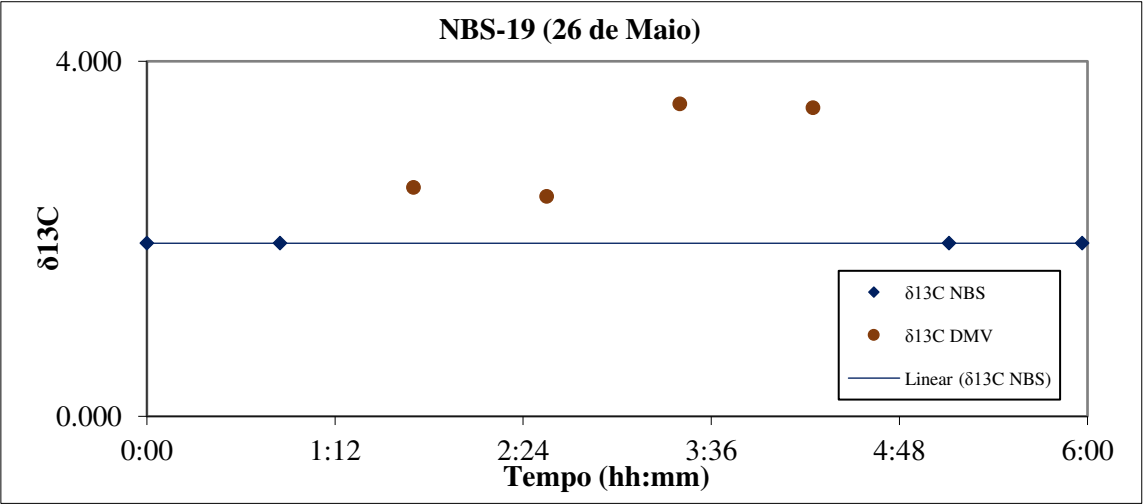


Figura 24 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 26 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

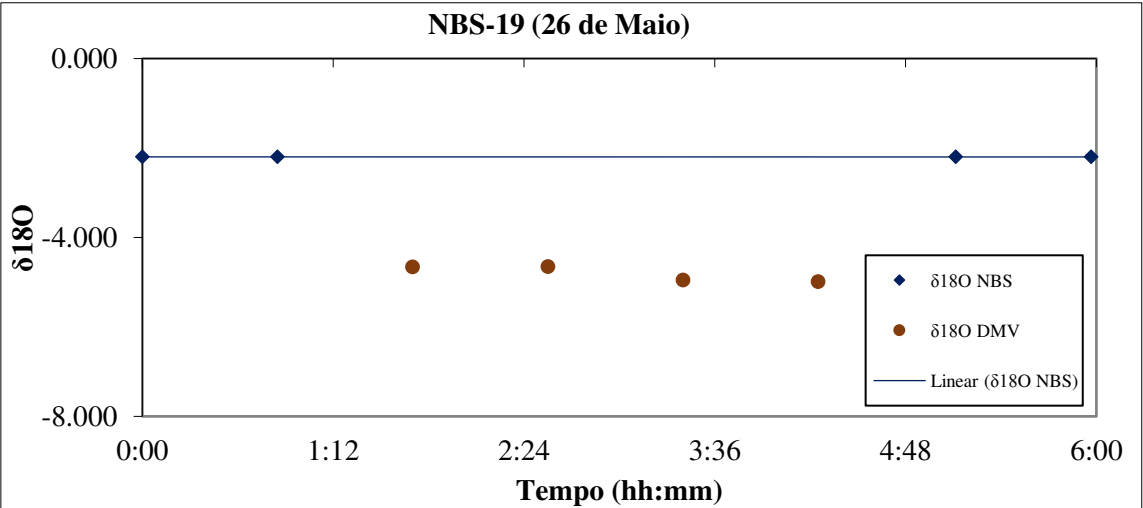


Figura 25 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 29 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

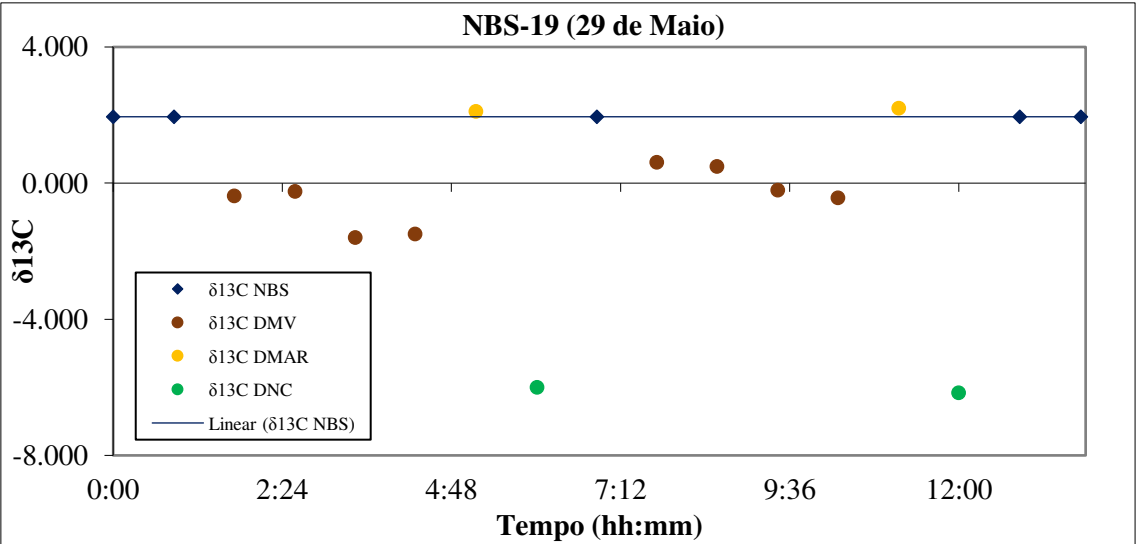


Figura 26 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 29 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

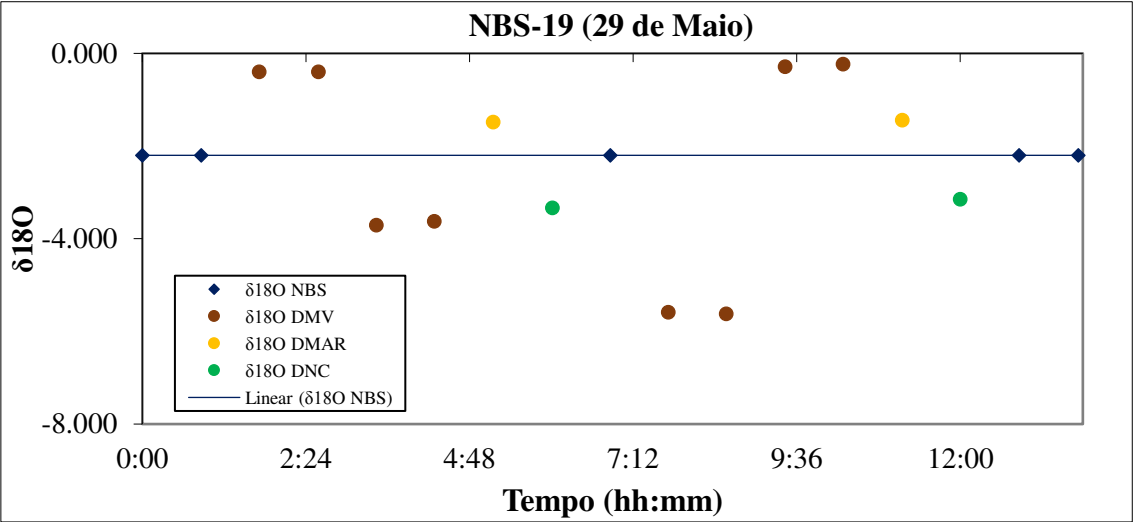


Figura 27 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 30 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

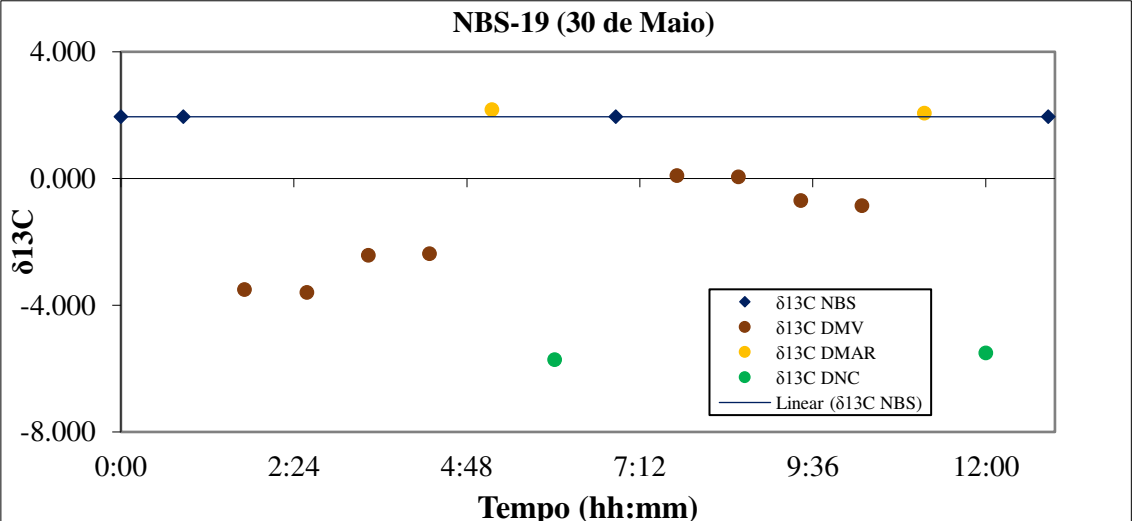


Figura 28 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 30 de maio, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

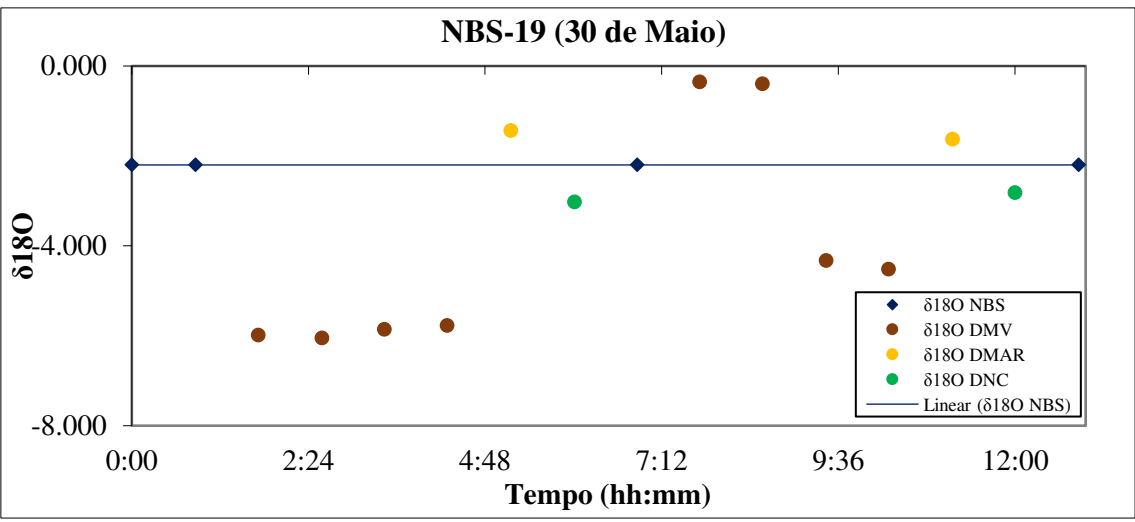


Figura 29 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 29 de junho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

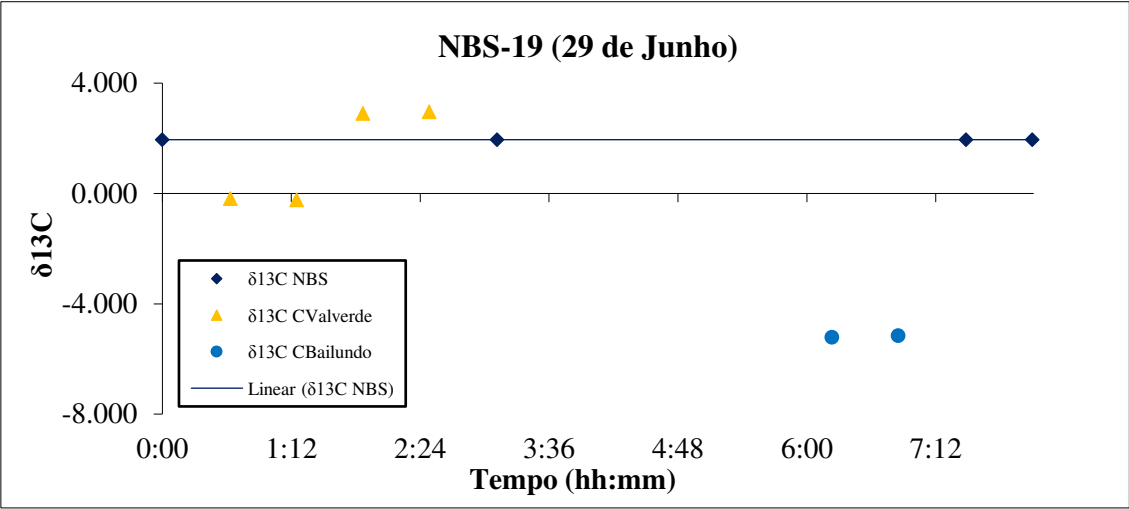


Figura 30 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 29 de junho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

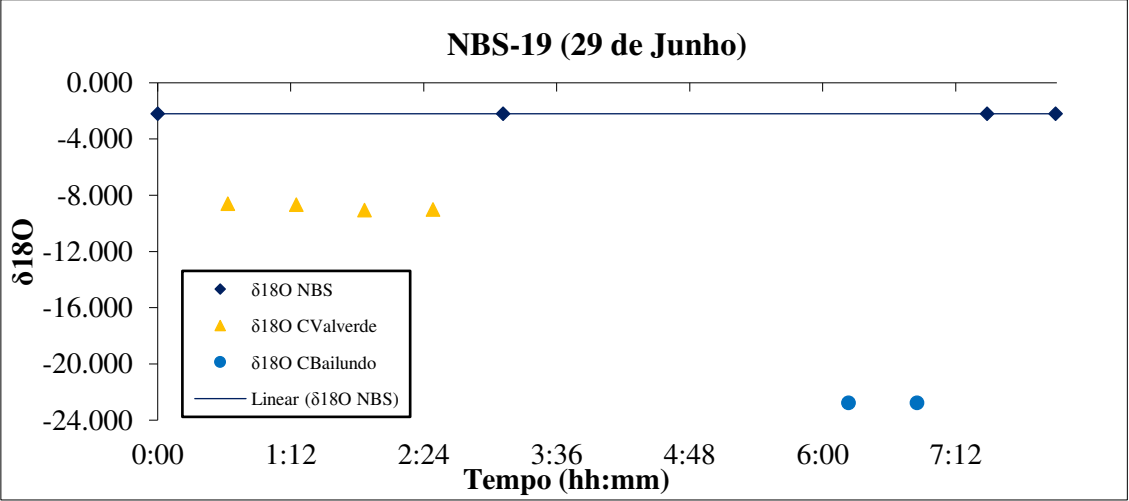


Figura 31 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 30 de junho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

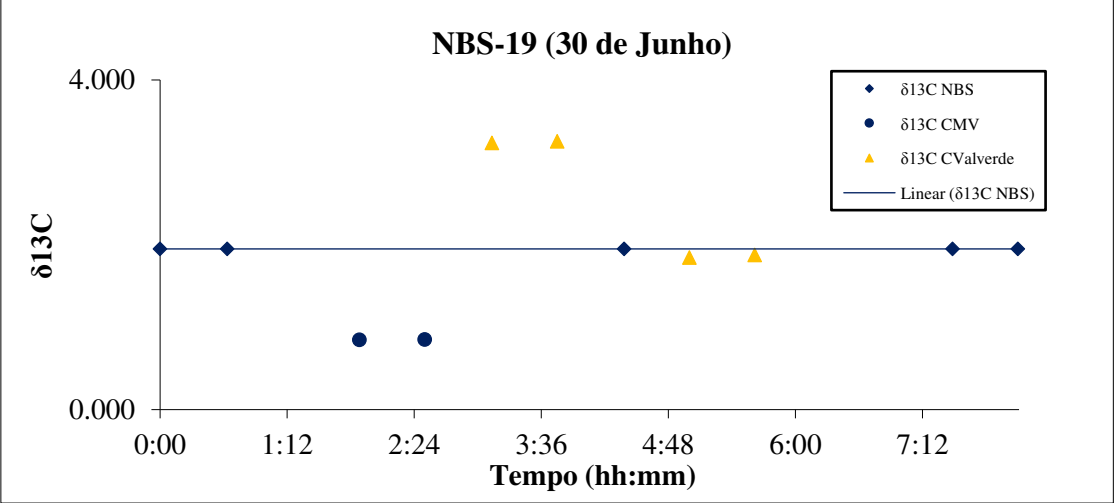


Figura 32 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 30 de junho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

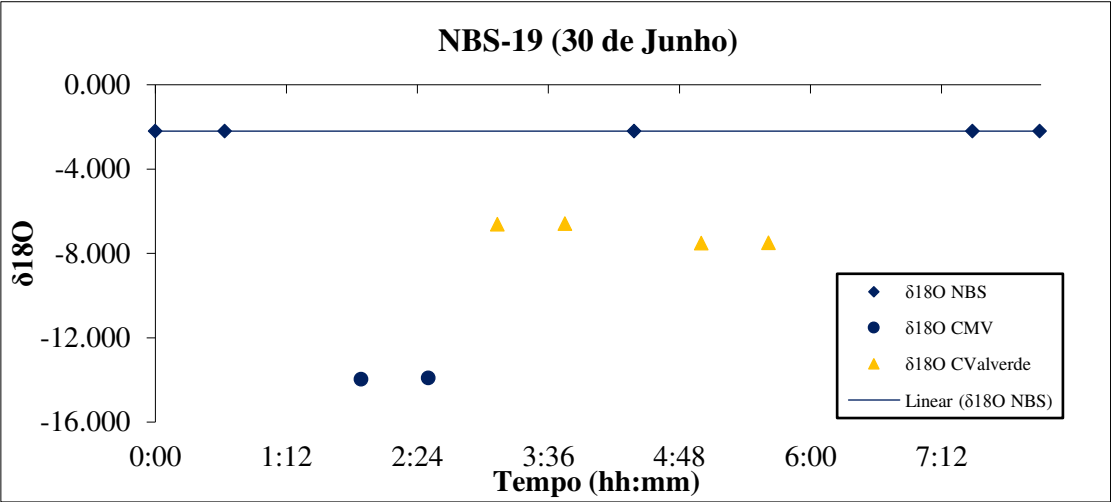


Figura 33 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 3 de julho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

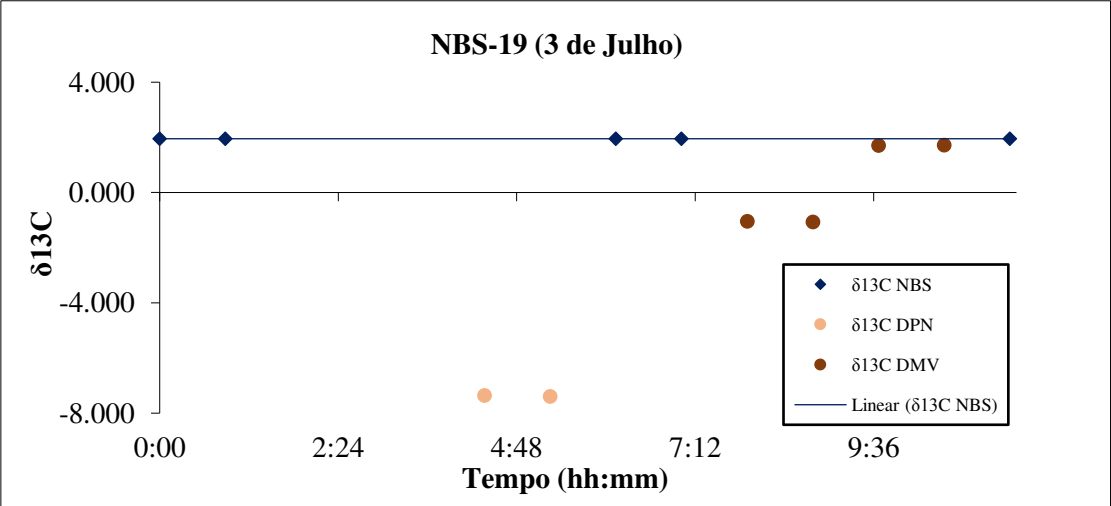


Figura 34 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 3 de julho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

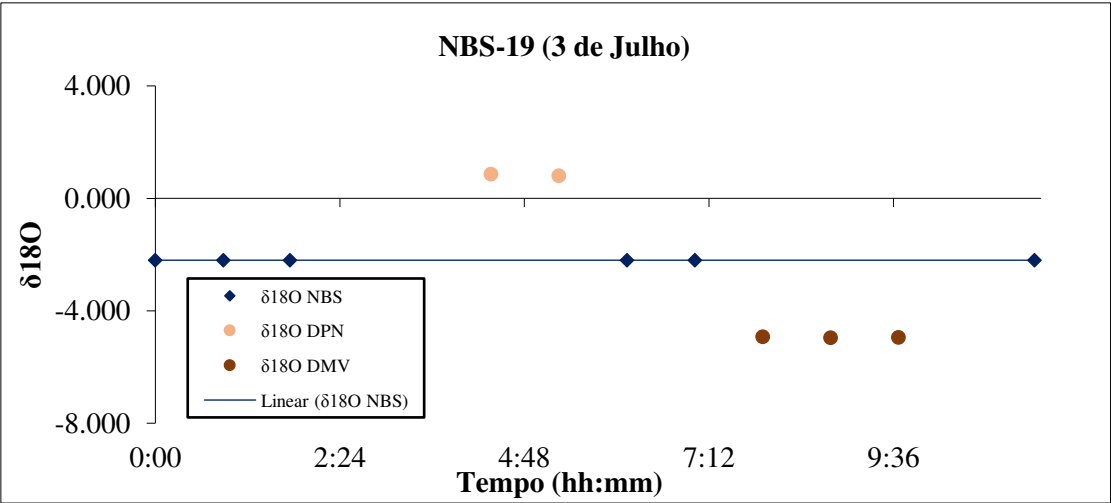


Figura 35 - Correção do drift de $\delta^{13}\text{C}$ da corrida de dia 6 de julho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

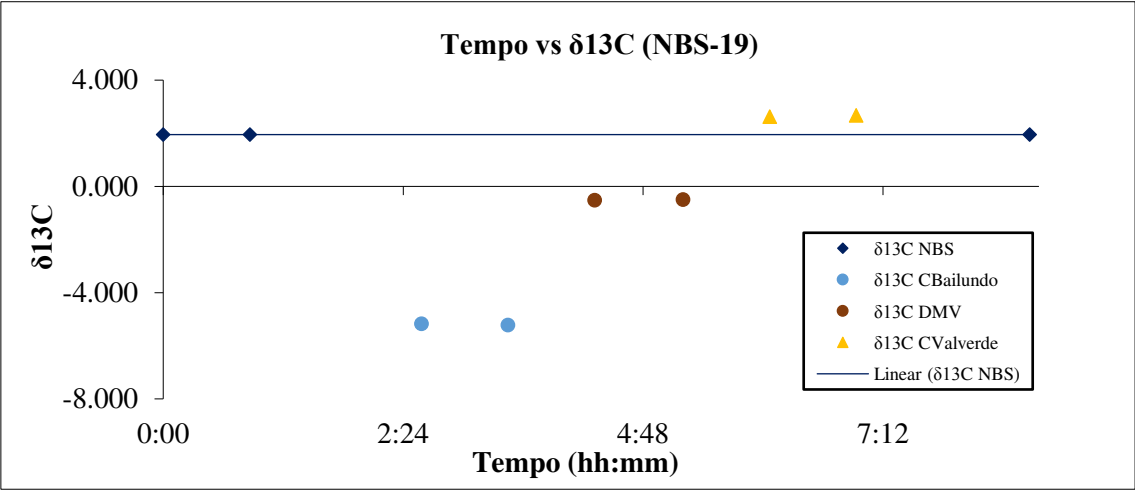


Figura 36 - Correção do drift de $\delta^{18}\text{O}$ da corrida de dia 7 de julho, amostras de padrão internacional secundário NBS-19, valores apresentados em VPDB.

